

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Intensidades Raman en estado cristalino

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Miguel Ángel López Bote

DIRECTOR:

Salvador Montero Martín

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324480368

T1
543
LOP

INTENSIDADES RAMAN EN ESTADO CRISTALINO

616507733
i 36304803

MEMORIA

que para optar al grado de

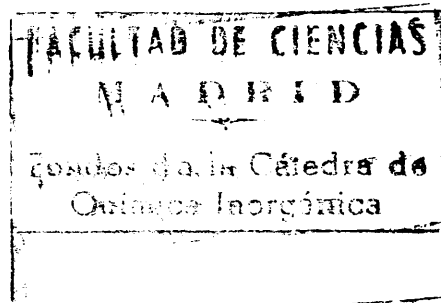
Doctor en Ciencias Químicas

presenta

MIGUEL ANGEL LOPEZ BOTE



R-



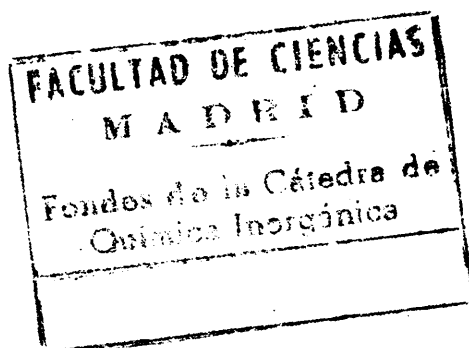
Instituto de Estructura de la Materia

Madrid, Octubre de 1978

Este trabajo ha sido realizado en la Sección de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia, del C.S.I.C., entre los años 1975-78, bajo la dirección del Dr. S. Montero Martín, a quien deseo expresar mi agradecimiento.

Hago extensivo mi reconocimiento a todos los compañeros de la Sección de Física Molecular, así como a todas aquellas personas que, de un modo directo o indirecto, han hecho posible la presentación de esta Memoria.

Durante este período he disfrutado becas del C.S.I.C. y del "Plan de Formación de Personal Investigador". Mi agradecimiento a los Organismos concesores de estas ayudas.



A mis padres

I N D I C E

	<u>Pág</u>
INTRODUCCION	1
I.- EL ESPECTRO RAMAN DE CRISTALES	
1.1. Fonones y su observación por espectroscopía Raman	
1.1.1. Concepto y propiedades del fonón ...	4
1.1.2. Condiciones de observación en el espectro Raman	10
1.2. Clasificación de los fonones	11
1.3. Método del grupo factor	14
1.4. Método de correlación	23
1.5. Construcción de coordenadas de simetría de fonones en la aproximación $ \vec{k} =0$	25
1.6. Aplicación al cristal de Na_2SO_4 (V)	27
1.7. Intensidad Raman en cristales	38
II.- ASPECTOS EXPERIMENTALES	
11.1. Determinación experimental de las componentes del tensor Raman	41
11.2. Descripción de la instalación instrumental	45
11.3. Factores que afectan a la medida cuantitativa de intensidades Raman	47
11.4. Preparación y colocación de muestras	53
11.5. Muestras policristalinas	56
III.- EXPRESION DE LA INTENSIDAD RAMAN EN MUESTRAS POLICRISTALINAS	58
IV.- APLICACION DE LA TEORIA DE POLARIZABILIDADES DE ENLACE AL ESTADO CRISTALINO	
IV.1. Introducción y fundamentos teóricos	64
IV.2. Constantes de fuerza y parámetros electro-ópticos de iones tetraédricos	70

	<u>Pág</u>
IV.3. Constantes de fuerza y parámetros electro- ópticos de iones trigonales	
IV.3.1. Intensidades Raman experimentales	86
IV.3.2. Tensores Raman del grupo D_{3h} en fun- ción de parámetros electroópticos de enlace	91
IV.3.3. Factor de despolarización ρ del modo ν_1	98
IV.3.4. Intensidad del modo libracional del ión MX_3 (plano)	105
V.- PERTURBACION DE LA POLARIZABILIDAD POR EFECTO DE LA RED CRISTALINA: IMPLICACIONES ESPECTROSCOPICAS	
V.1. Introduucción	114
V.2. Interacciones entre dipolos inducidos	121
V.3. Análisis de la intensidad del fonón transla- cional A_g del $Na_2SO_4(V)$	131
V.4. Interpretación de las intensidades relativas del fonón translacional F_{2g} de algunos cris- tales con estructura de fluorita	139
V.5. Intensidades relativas del modo interno ν_1 en diferentes sulfatos	150
RESUMEN Y CONCLUSIONES	165
APENDICE	171
BIBLIOGRAFIA	173

INTRODUCCION

Cuando nos propusimos el plan de trabajo objeto de la presente Memoria existía en la bibliografía un considerable volumen de publicaciones sobre espectros Raman de sustancias en estado sólido, tanto en monocristales como en muestras policristalinas. De toda esta información, el estado actual de la teoría del efecto Raman, permite inferir conclusiones cuantitativas tan solo acerca de las frecuencias, quedando reducida la interpretación de las intensidades y propiedades de polarización a los aspectos puramente cualitativos. Como consecuencia de esta situación, resulta desaprovechada más de la mitad de la información que acerca del cristal y de las interacciones que tienen lugar en el mismo, puede potencialmente proporcionar la espectroscopía Raman. Esto es particularmente grave si se tiene en cuenta que las intensidades y grados de despolarización son mucho más sensibles a las interacciones entre las componentes de la red cristalina que las frecuencias.

Por todo ello nos propusimos obtener un conjunto extenso y fiable de datos de intensidades Raman en muestras sólidas, tanto en estado de monocristal como de polvo policristalino, con la finalidad de intentar efectuar interpretaciones cuantitativas de las intensidades de los espectros en función de la estructura microscópica del cristal, abarcando nuestro estudio los siguientes aspectos:

a) Formulación de una expresión que relacione la intensidad Raman observada en una muestra policristalina con los invariantes del tensor Raman de la celdilla unidad del cristal. Este es

un punto de partida necesario, puesto que se carecía de una expresión que fuese generalmente aceptada para este tipo de muestras y en muchos casos se venía utilizando, erróneamente como hemos comprobado a lo largo del presente trabajo, la expresión válida para gases, líquidos y disoluciones.

b) Aplicación de la teoría de polarizabilidades de enlace (1,2) al estado sólido, calculando constantes de fuerza y parámetros electroópticos de enlace a través de los valores de intensidades Raman observadas en los modos internos de algunos aniones tetraédricos y trigonales en muestras policristalinas. Dichos cálculos es la primera vez que se acometen a partir de medidas en polvo policristalino.

c) Estudio de la influencia de la red cristalina sobre la polarizabilidad de las moléculas o iones que la constituyen. Sobre este tema no existe acuerdo en la bibliografía, puesto que algunos autores (3-5), consideran que la polarizabilidad electrónica de un cristal es la simple suma de las polarizabilidades electrónicas de los iones que lo componen, mientras que otros autores (6-9), defienden la existencia de una interacción apreciable entre los átomos o iones constituyentes.

d) Interpretación cuantitativa del espectro Raman de fonones translacionales. Su existencia se atribuía a un simple acoplamiento dinámico con otros fonones Raman activos, hipótesis que no compartimos por estar en contradicción con los resultados obtenidos a través de la medida de las intensidades del espectro Raman.

Como precedentes inmediatos del trabajo, cabe citar los estudios del director del mismo (10-12) en algunos de los crista-

les tratados, que han proporcionado un conocimiento inicial de frecuencias y asignaciones.

Como muestras se disponía de una buena colección de monocristales, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$, K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 y Tl_2SO_4 , obtenidos a partir de disoluciones acuosas y cortados en forma de paralelepípedos paralelos a las caras cristalográficas principales, donada por el Profesor Haussühl del Instituto de Cristalografía de la Universidad de Colonia. También se contaba con monocristales de SrSO_4 y BaSO_4 que fueron tallados de cristales naturales. Asimismo, se ha utilizado una amplia gama de muestras en estado policristalino incluyendo diversos sulfatos, percloratos, fosfatos, nitratos, carbonatos y fluoruros, la mayor parte de las mismas procedentes de la casa Merck (Darmstadt).

El orden expositivo adoptado en la presente Memoria es el siguiente:

Dos capítulos introductorios que desde el punto de vista conceptual el primero e instrumental el segundo, abordan los aspectos más relevantes a tener en cuenta para la medida e interpretación de intensidades Raman en estado sólido y la correspondiente reducción previa de datos experimentales.

Los capítulos tercero y cuarto tratan de las cuestiones a) y b) señaladas anteriormente, mientras que el capítulo quinto -a nuestro juicio el más importante por la escasez de antecedentes bibliográficos en el tema tratado- se ocupa de las cuestiones c) y d).

CAPITULO I

EL ESPECTRO RAMAN DE CRISTALES

1.1. Fonones y su observación por espectroscopía Raman

1.1.1.- Concepto y propiedades del fonón.

Uno de los conceptos dominantes en la física moderna es el de la dualidad onda-partícula. Así, el término fotón describe el carácter de partícula del campo electromagnético, asignándosele un impulso y una energía cuantizada. Al cuanto de energía elemental asociado con las vibraciones elásticas de las redes cristalinas corresponde, por analogía, el término fonón.

Desde un punto de vista ondulatorio el fonón se describe como una onda elástica mecánica, que se propaga en el retículo cristalino y que en cierto modo equivale al concepto de modo normal de vibración extendido al cristal, pudiendo representarse por la expresión

$$Q = A \cdot e^{\pm 2\pi i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \nu t)} \quad , \quad \{1\}$$

donde \vec{k} es el vector de onda del fonón y ν su frecuencia; \vec{r} y t son las variables de posición y de tiempo respectivamente y A la amplitud compleja de la onda descrita.

Las siguientes propiedades del fonón pueden ponerse de manifiesto a través de la espectroscopía Raman:

a) Energía

Un proceso de scattering* inelástico ocurre cuando

* Para aquellos conceptos cuya denominación en castellano no es única ni de uso general, emplearemos nomenclatura anglosajona.

un fotón incidente con energía $\hbar\nu_i$ es aniquilado y otro fotón $\hbar\nu_{obs}$ es creado (Figura 1). Si $\hbar\nu_i > \hbar\nu_{obs}$ se habla de dispersión Stokes y si $\hbar\nu_i < \hbar\nu_{obs}$ de dispersión antistokes. La diferencia de energía entre los fotones incidente y dispersado se corresponde con un cambio en el estado de energía del cristal causado por la interacción con la radiación.

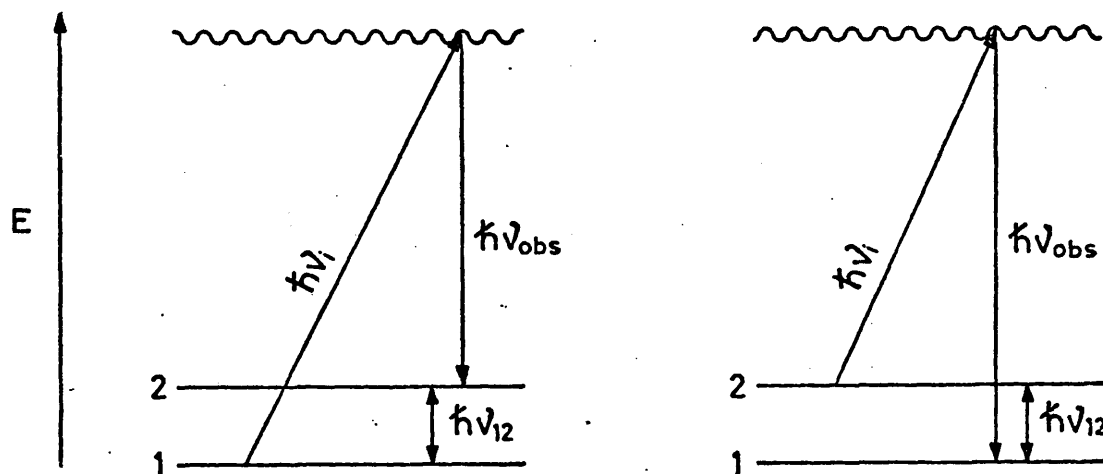


Figura 1. Transiciones Stokes y antistokes

La ley de conservación de la energía implica en el caso Stokes:

$$\hbar\nu_i = \hbar\nu_{obs} + \hbar\nu_{12} , \quad \{2\}$$

de donde la energía del fonón se deduce de la diferencia de energías de dos fotones:

$$\hbar\nu_{12} = (\hbar\nu)_{fonón} = \hbar\nu_i - \hbar\nu_{obs} . \quad \{3\}$$

En el caso antistokes la conservación de la energía implica:

$$\hbar\nu_i = \hbar\nu_{obs} - \hbar\nu_{12} , \quad \{4\}$$

de donde para la energía del fonón se deduce:

$$\hbar \nu_{12} = (\hbar \nu)_{\text{fonón}} = \hbar \nu_{\text{obs}} - \hbar \nu_i . \quad \{5\}$$

b) Impulso

Se define el impulso del fonón como $\vec{T} = \hbar \vec{k}$, donde \vec{k} es el vector de ondas, paralelo a la dirección de propagación del fonón y su módulo $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, siendo λ la longitud de onda del fonón en la red cristalina. Dado que la propagación del fonón no está asociada con transporte global de masa, los fonones no tienen en realidad impulso, conociéndose esta cantidad $\hbar \vec{k}$ con el nombre de cuasi-impulso (13). Su sentido físico ha sido discutido por Süssmann (14).

El scattering inelástico fonón-fotón implica a través de la ley de conservación del impulso las siguientes relaciones entre los vectores de onda del fonón y de los fotones implicados (Figura 2).

$$\hbar \vec{k}_i = \hbar \vec{k}_{\text{obs}} \pm \hbar \vec{k}_{12} , \quad \{6\}$$

de donde es posible deducir el vector de onda del fonón por diferencia de los vectores de onda de los fotones incidente y observado, es decir

$$\vec{k}_{\text{fonón}} = \pm (\vec{k}_i - \vec{k}_{\text{obs}}) . \quad \{7\}$$

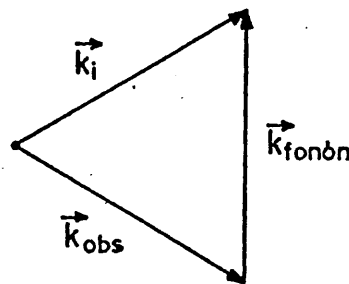


Figura 2. Vector de ondas del fonón

c) Propiedades de polarización

Tanto el fotón incidente como el observado, son radiación electromagnética, presentando por tanto, dos componentes del campo electromagnético perpendiculares a la dirección de propagación (Figura 3). El fonón tiene carácter de onda mecánica y presenta dos componentes transversales en las cuales el vector desplazamiento \vec{u} es perpendicular al vector de onda \vec{k} y una componente longitudinal en la cual la dirección del vector desplazamiento es paralela a la del vector de ondas.

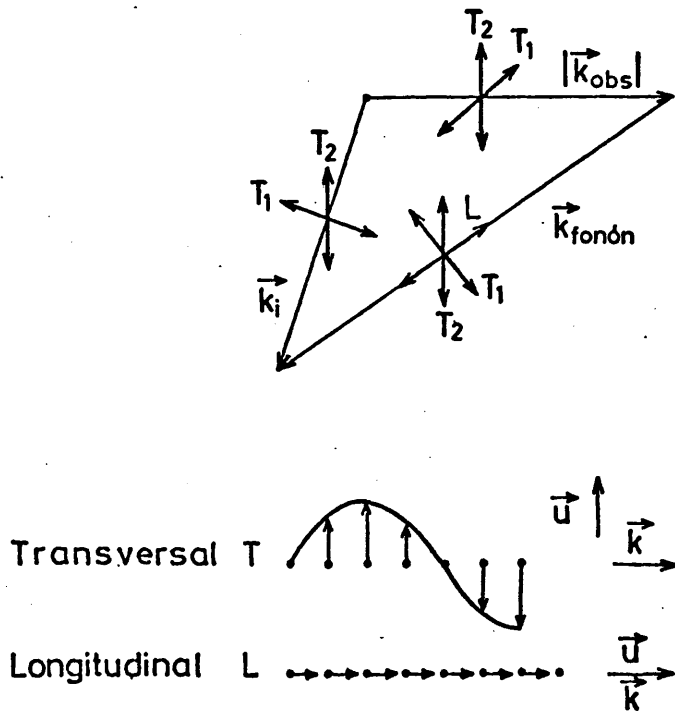


Figura 3. Propiedades de polarización del fonón

Procedimientos experimentales adecuados para obtener información acerca de estas excitaciones de los sólidos son las técnicas espectroscópicas. Hasta el presente, el estudio de fonones ha sido acometido mediante las técnicas de absorción en el infrarrojo, infrarrojo lejano y ultravioleta, así como las de scattering Raman y de neutrones. Actualmente,

también se están llevando a cabo experimentos con radiación de sincrotrón.

Como se ha descrito, el efecto Raman es el resultado del scattering inelástico de fotones por fonones del cristal, teniendo lugar por acoplamiento entre el momento dipolar inducido en el sistema por efecto de la radiación electromagnética y el campo eléctrico de dicha radiación. El momento dipolar que se induce en la celdilla unidad del cristal por efecto de la radiación excitatriz, está dado por la expresión

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} , \quad \{8\}$$

siendo α el tensor de polarizabilidad de la celdilla y

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{-2\pi i (\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \nu_i t)} , \quad \{9\}$$

el campo electromagnético inductor, de frecuencia ν_i y vector de ondas \vec{k}_i .

La intensidad Raman observable viene dada por la siguiente función de la polarizabilidad de la celdilla unidad del cristal:

$$I \propto \overline{\left| \ddot{\alpha} \cdot \vec{E} \right|^2} , \quad \{10\}$$

donde los puntos se refieren a la derivada segunda respecto del tiempo y la barra horizontal al promedio temporal. En general α no se conoce en función de las posiciones instantáneas de las partículas del cristal, por lo que para moléculas aisladas Placzek (15) propuso un desarrollo en serie y demostró su validez si se cumplen las siguientes condiciones:

- 1° La frecuencia excitatriz ν_0 debe estar alejada de la correspondiente a cualquier transición electrónica de la molécula. De no cumplirse esta condición se presenta el llamado efecto Raman de resonancia, que requiere un diferente tratamiento teórico.
- 2° La frecuencia excitatriz debe ser considerablemente mayor que cualquier frecuencia de vibración o rotación de la molécula, pues si no se produciría el fenómeno de absorción.
- 3° El estado electrónico fundamental de la molécula ha de ser no degenerado.

Para cualquier molécula que cumpla estas premisas, su polarizabilidad α se puede desarrollar en serie de potencias de las coordenadas normales en la forma

$$\alpha(Q_k) = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k, k'} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right) Q_k Q_{k'} + \dots \quad \{11\}$$

Cuando en vez de una molécula se trate de una red cristalina, Q_k son las coordenadas normales asociadas al fonón, estando el desarrollo en serie de Plackzek sometido a las mismas limitaciones que en el caso de moléculas.

El primer término de la expresión {11} es responsable de la dispersión Rayleigh, mientras que el segundo término lo es de la dispersión Raman de primer orden (procesos de un solo fonón). Los términos cuadráticos y superiores corresponden al efecto Raman de segundo orden y superiores (procesos de más de un fonón). Como se infiere de las ecuaciones {10} y {11} la

condición para que exista espectro de primer orden, será pues, que alguna componente del tensor derivada de la polarizabilidad del cristal respecto a la coordenada Q_k , sea distinta de cero. Este tensor se denomina tensor Raman de primer orden.

1.1.2.- Condiciones de observación en el espectro Raman.

Ya se ha mencionado que en el estado actual de la técnica Raman se trabaja con fuentes de radiación (comúnmente láseres) que emiten en la región visible, es decir, que la longitud de onda incidente es del orden de 500 nm, o sea, que su número de ondas está alrededor de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Esto implica un orden de magnitud del vector de ondas del fotón correspondiente de unos 10^5 cm^{-1} ($|\vec{k}_i| \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Puesto que la variación del número de ondas asociada a los fonones Raman está comprendida entre 0 y 4000 cm^{-1} , de las expresiones {3} y {5}, se deduce que el número de ondas del fotón observado será del mismo orden de magnitud que el del fotón incidente y por ello, sus vectores de onda serán también del mismo orden. Es decir, que si se trabaja con una geometría de scattering de noventa grados (Figura 4), el módulo del vector de ondas del fotón será muy aproximadamente igual a $\sqrt{2}|\vec{k}_i|$, es decir, su orden de magnitud será también de 10^5 cm^{-1} .

Por otra parte, los vectores de onda de la primera zona de Brillouin (16) pueden tomar valores desde cero hasta $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{a}$, donde a es la constante de red, relacionada con las dimensiones de las celdillas unidad que constituyen la misma y que por lo tanto es de un orden de magnitud de una décima

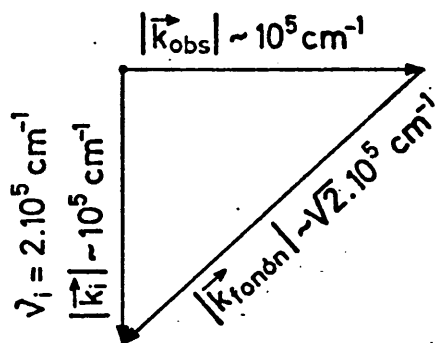


Figura 4. Vectores de onda de los fotones incidente y observado y del fonón en las condiciones usuales de observación.

de nanometro, por lo que las dimensiones de la primera zona de Brillouin son de 10^7 a 10^8 cm^{-1} . Es decir, dos o tres órdenes de magnitud mayores que los vectores de onda de los fonones observables, en las condiciones habituales, a través de la espectroscopía Raman, por lo que se puede considerar que estos están localizados casi en el centro de la zona (Figura 5), es decir, que su vector de ondas es $|\vec{k}| \approx 0$. En resumen, los fonones que se pueden observar en estas condiciones presentan longitud de onda casi infinita y por lo tanto los átomos o iones que se corresponden entre sí, en las diferentes celdillas unidad, se mueven casi en fase.

1.2. Clasificación de los fonones

En un cristal con N celdillas primitivas, cada una de las mismas conteniendo n átomos, existen $3nN$ grados de libertad para los movimientos de estos átomos. Dicho número es realmente considerable, incluso para los cristales más pequeños que se pueden manejar, siendo necesario proceder a la clasificación de los mismos para simplificar su tratamiento matemático.

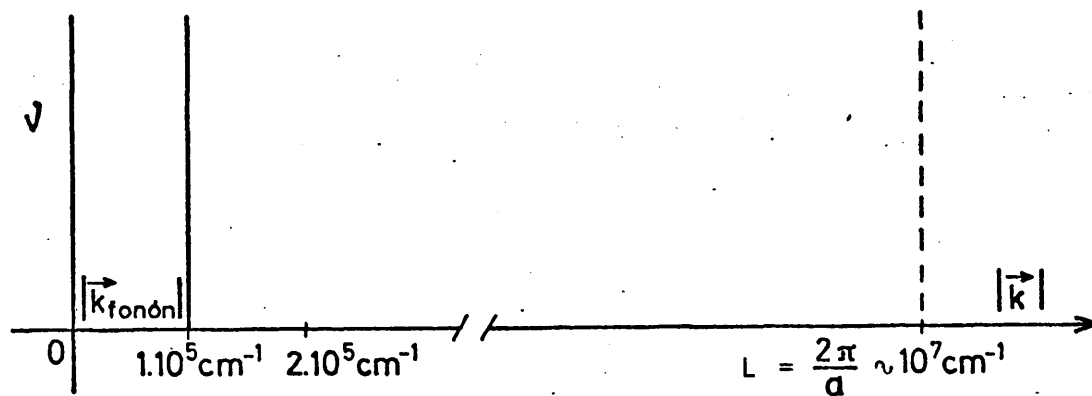


Figura 5. Primera zona de Brillouin

Por su distinto tratamiento espectroscópico los fonones se pueden clasificar en acústicos y ópticos. Los primeros, que quedan fuera del marco de este trabajo, se corresponden con las $3N$ translaciones globales de las partículas de la red, siendo su frecuencia mucho menor que la de los fonones ópticos. De los fonones ópticos se puede establecer una clasificación en función de la magnitud del vector de ondas $|\vec{k}|$. Cuando $|\vec{k}|$ se pueda considerar cero ($|\vec{k}| \leq 10^{-2}L$, $L=1^{\circ}$ zona de Brillouin), se habla de fonones en el centro de la zona. Para $|\vec{k}| \geq 10^{-2}L$, se trata de fonones en el resto de dicha zona. Esta clasificación es importante, puesto que para $|\vec{k}| \approx 0$ se reduce el problema a considerar el movimiento de los átomos en una sola celdilla, ya que partículas homólogas en diferentes celdillas se mueven entre sí prácticamente en fase, limitándose el número de fonones ópticos a considerar a $3n-3$. Dichos fonones son así fácilmente clasificables por sus propiedades de simetría respecto de la simetría del grupo espacial del cristal. Fundamentalmente se han propuesto dos métodos para dicha clasificación.

El primero es el conocido como método del grupo factor, siendo originariamente propuesto por Bhagavantam y Venkatarayudu (17) y posteriormente sistematizado por diversos autores, entre los que cabe destacar la excelente recopilación de Behringer (18). En él se consideran los átomos o iones de la celdilla unidad como si formasen una molécula, utilizándose métodos usuales de la teoría de grupos para clasificar los modos normales de vibración y consiguiente estudio de las propiedades de polarización en el espectro Raman. El segundo es el método del grupo local ("site group"), propuesto por Halford (19,20). Partiendo del modo normal de vibración de la molécula o ión libre en el espacio, se considera el efecto sobre el mismo de un campo cristalino de una simetría dada. Posteriormente Hornig (21) demostró la equivalencia de ambos métodos. En las secciones siguientes se describen estos métodos, efectuándose una aplicación al cristal de Na_2SO_4 (V).

Considerando los tipos de movimientos posibles en la celdilla unidad, puede realizarse otra clasificación de los fonones ópticos en tres tipos:

- 1° Fonones ópticos translacionales: Se deben a las translaciones relativas de los elementos independientes (iones simples, complejos o moléculas).
- 2° Fonones libracionales: Causados por las pseudorotaciones (libraciones) de las moléculas o iones complejos.
- 3° Fonones internos: Están asociados a las vibraciones

internas de las moléculas o iones complejos y se corresponden con las $3N-6$ vibraciones fundamentales de la molécula o ión aislado.

Los fonones ópticos correspondientes a las libraciones y translaciones (a excepción de las que dan lugar a la rama acústica) reciben el nombre de fonones ópticos externos, apareciendo habitualmente en el espectro Raman en la zona comprendida entre 0 y 500 cm^{-1} . Los fonones ópticos internos ocupan en el espectro la zona comprendida entre 100 y 3500 cm^{-1} . En estas vibraciones no hay desplazamiento del centro de gravedad de la molécula o grupo molecular complejo.

1.3. Método del grupo factor

Para la exposición de este método es conveniente efectuar previamente algunas consideraciones referentes a la simetría de una red cristalina.

Se puede considerar una red cristalina como un motivo geométrico que se repite según un criterio fijo. Por ejemplo, una red bidimensional extremadamente simple es la que se muestra en la Figura 6. Demostraremos que el conjunto de translaciones $\vec{t} = n\vec{a} + m\vec{b}$, donde n y m son enteros, constituye un grupo G .

Este conjunto tiene estructura de grupo si se cumplen las siguientes propiedades:

- a) Existe una ley interna de combinación del grupo

De tal modo que la combinación de dos elementos

cualesquiera del grupo ha de dar como resultado un elemento del grupo

$$G \times G \longrightarrow G$$

La ley de combinación definida en este caso, es el producto de translaciones. Sean dos translaciones del grupo $\vec{t}_1, \vec{t}_2 \in G$

$$\vec{t}_1 = n_1 \vec{a} + m_1 \vec{b} \quad \{12\}$$

$$\vec{t}_2 = n_2 \vec{a} + m_2 \vec{b} \quad , \quad \{13\}$$

El producto de ambas:

$$\vec{t} = \vec{t}_1 \cdot \vec{t}_2 = (n_1 + n_2) \vec{a} + (m_1 + m_2) \vec{b} \quad , \quad \{14\}$$

ha de pertenecer al grupo.

- b) La ley de combinación del grupo ha de cumplir la ley asociativa, es decir

$$\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \cdot \vec{t}_3) = (\vec{t}_1 \cdot \vec{t}_2) \cdot \vec{t}_3 \quad . \quad \{15\}$$

Esto, efectivamente, se cumple en el grupo de translaciones considerado, pues se corresponde con la suma de vectores.

- c) Debe existir elemento neutro $\vec{0} = 0\vec{a} + 0\vec{b}$.

Es decir, que una translación del grupo ha de conmutar con todas las demás y dejarlas invariantes

$$\vec{t} \cdot \vec{0} = \vec{0} \cdot \vec{t} = \vec{t} \quad . \quad \{16\}$$

- d) Cada elemento del grupo ha de tener un recíproco que también sea elemento del grupo

$$\forall \vec{t} \in G \quad \exists \vec{t}^{-1} | \vec{t} \cdot \vec{t}^{-1} = \vec{0} \quad . \quad \{17\}$$

En efecto, para $\vec{t} = n\vec{a} + m\vec{b}$, siempre existe un $\vec{t}^{-1} = (-n)\vec{a} + (-m)\vec{b}$. {18}

Así pues, el retículo de la Figura 6 es un grupo, aunque especialmente simple.

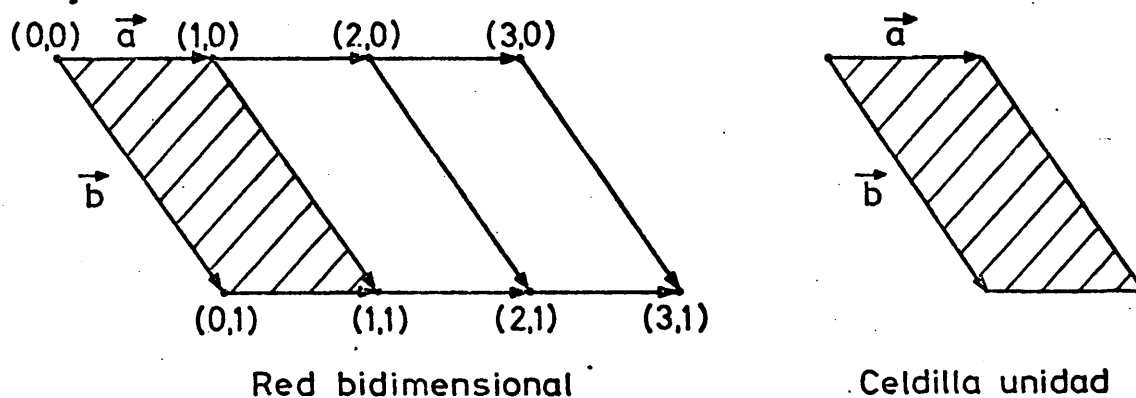
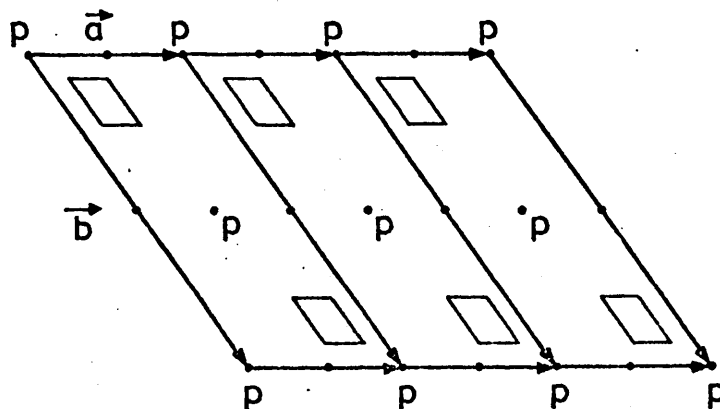


Figura 6

Si el motivo que se repite en la red es un poco más complicado, como por ejemplo el que se muestra en la Figura 7,



Retículo bidimensional

Figura 7

las translaciones $\vec{t} = n\vec{a} + m\vec{b}$ con n, m enteros, seguirán siendo elementos de simetría, pero además un giro C_2 alrededor de

cualquiera de los puntos p , transformará también el retículo indefinido en sí mismo, y lo mismo se puede afirmar de cualquier producto de giro C_2 por translación \vec{t} , originándose así un nuevo grupo S , producto directo de los dos grupos G y C_2

$$S = G \times C_2 \quad , \quad \{19\}$$

C_2 es un grupo puntual (en el plano, en este ejemplo).

G es el grupo de translaciones (en el plano, en este caso).

S es lo que se denomina el grupo espacial, sus elementos tienen la forma general:

$$\{\hat{R}|\vec{t}\} \in S \quad , \quad \{20\}$$

donde $\hat{R} \in C_2$ y $t \in G$.

Como se puede comprobar, S cumple las propiedades que definen un grupo:

a) Existe una ley de combinación interna definida por

$$S \times S \longrightarrow S$$

$$\{\hat{R}_1|\vec{t}_1\} \cdot \{\hat{R}_2|\vec{t}_2\} = \{\hat{R}_1\hat{R}_2|\hat{R}_1\vec{t}_2 + \vec{t}_1\} \quad . \quad \{21\}$$

b) Dicha ley es asociativa.

c) Existe elemento neutro $\{\hat{E}|\vec{0}\}$, donde \hat{E} es la operación identidad del grupo puntual.

d) Para todo elemento del grupo existe elemento recíproco que pertenece al grupo

$$\forall \{\hat{R}|\vec{t}\} \in S, \exists \{\hat{R}|\vec{t}\}^{-1} = \{\hat{Q}|\vec{u}\} \mid \{\hat{R}|\vec{t}\} \cdot \{\hat{Q}|\vec{u}\} = \{\hat{E}|\vec{0}\} \quad . \{22\}$$

$$\text{Es decir } \hat{E} = \hat{R} \cdot \hat{Q} \Rightarrow \hat{Q} = \hat{R}^{-1},$$

$$\vec{0} = \hat{R} \vec{u} + \vec{t} = \vec{u} + \hat{R}^{-1}\vec{t}, \text{ o sea } \vec{u} = -\hat{R}^{-1}\vec{t} \quad , \{24\}$$

$$\text{y finalmente } \{\hat{Q}|\vec{u}\} = \{\hat{R}^{-1}|-\hat{R}^{-1}\vec{t}\} \quad , \quad \{25\}$$

y para comprobar efectivamente que es el recíproco del elemento $\{\hat{R}|\vec{t}\}$ se aplica la ley de combinación del grupo:

$$\{\hat{R}|\vec{t}\} \cdot \{\hat{R}^{-1}|-\hat{R}^{-1}\vec{t}\} = \{\hat{R}\hat{R}^{-1}|(\hat{R}(-\hat{R}^{-1})\vec{t})+\vec{t}\} = \{\hat{E}|\vec{0}\} \text{ c.q.d.} \quad \{26\}$$

S, pues, tiene efectivamente estructura de grupo. Conviene señalar el hecho de que el motivo que se repite, no es necesario que ocupe un vértice, ni el centro de la celdilla unidad, ni ningún otro punto en particular.

En el espacio tridimensional existen 230 grupos espaciales diferentes, cuyos elementos (operadores de simetría) tienen la forma general:

$$\{\hat{R}|\vec{t} + \vec{\tau}\} \quad , \quad \{27\}$$

donde \hat{R} es operador de simetría del grupo puntual P

\vec{t} pertenece al grupo de translaciones primitivas G

$\vec{\tau}$ es una translación no primitiva. Aquellos grupos en los que $\vec{\tau}=0$ se denominan simórficos; cuando existe algún $\vec{\tau} \neq 0$ se denominan no simórficos. Una tabulación completa de los elementos generadores de los grupos espaciales puede consultarse en el texto de C.J. Bradley y A.P. Cracknell (22).

El grupo G constituido por la serie de translaciones primitivas $\{\hat{E}|\vec{t}\}$ es el denominado grupo translacional, que es un subgrupo abeliano del grupo espacial S.

A partir de los grupos espacial y translacional, es

posible formar el grupo factor o grupo de la celdilla unidad, que se puede representar por

$$P' = S/G \quad . \quad \quad \quad \{28\}$$

Las representaciones irreducibles de este grupo, incluirán todas las del grupo espacial que sean invariantes bajo translaciones primitivas. Este grupo es siempre isomorfo con alguno de los 32 grupos puntuales y la tabla de caracteres de ambos es, por tanto, idéntica, a pesar de que el grupo factor contenga translaciones no primitivas. El conocimiento del grupo factor resulta imprescindible para la clasificación de los fonones ópticos por propiedades de simetría.

Puesto que en el grupo factor están excluidas las translaciones primitivas, pero se incluyen las no primitivas, para cada uno de los grupos puntuales P pueden existir distintos conjuntos de translaciones no primitivas, dando lugar a diferentes grupos factores que se designan como P^i , diferenciándose en el superíndice i (ver referencia (22)). Por ejemplo, para el grupo puntual D_{2h} existen 28 grupos factores diferentes. En la tabla 1 se dan los operadores del grupo puntual D_{2h} y de los grupos espaciales y factor D_{2h}^{16} .

Como se ha mencionado anteriormente, al limitarse al caso $|\vec{k}|=0$, o sea $\lambda_{\text{fonón}} = \infty$, todas las celdillas unidad se mueven en fase, con lo cual sólo se considera lo que pasa en una de ellas. Por ello, en el grupo factor P' se prescinde de las translaciones primitivas \vec{t} que describen las celdillas a partir de un origen dado.

TABLA 1

Operadores de grupo

D_{2h} Grupo puntual	D_{2h}^{16} Grupo espacial	D_{2h}^{16} Grupo factor
\hat{E}	$\{\hat{E} (0,0,0) + \vec{t}\}$	$\{\hat{E} (0,0,0)\}$
\hat{C}_x	$\{\hat{C}_x (1/2, 1/2, 1/2) + \vec{t}\}$	$\{\hat{C}_x (1/2, 1/2, 1/2)\}$
\hat{C}_y	$\{\hat{C}_y (0, 1/2, 0) + \vec{t}\}$	$\{\hat{C}_y (0, 1/2, 0)\}$
\hat{C}_z	$\{\hat{C}_z (1/2, 0, 1/2) + \vec{t}\}$	$\{\hat{C}_z (1/2, 0, 1/2)\}$
\hat{i}	$\{\hat{i} (0,0,0) + \vec{t}\}$	$\{\hat{i} (0,0,0)\}$
$\hat{\sigma}_x$	$\{\hat{\sigma}_x (1/2, 1/2, 1/2) + \vec{t}\}$	$\{\hat{\sigma}_x (1/2, 1/2, 1/2)\}$
$\hat{\sigma}_y$	$\{\hat{\sigma}_y (0, 1/2, 0) + \vec{t}\}$	$\{\hat{\sigma}_y (0, 1/2, 0)\}$
$\hat{\sigma}_z$	$\{\hat{\sigma}_z (1/2, 0, 1/2) + \vec{t}\}$	$\{\hat{\sigma}_z (1/2, 0, 1/2)\}$

\vec{t} = cualquier translación primitiva de la red.

El número de grados de libertad en cada especie de simetría Γ está dado por la fórmula general de descomposición en representaciones irreducibles

$$n_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_{cl} N_{cl} \cdot \chi_{\Gamma}^* \cdot \chi(\hat{R}_F) , \quad \{29\}$$

donde: g es el orden del grupo factor

N_{cl} es el número de elementos en cada clase

χ_{Γ}^* carácter conjugado de la clase Γ correspondiente a la especie Γ

\hat{R}_F es un representante de la clase correspondiente en el grupo factor

Según Behringer (18), el cálculo de $\chi(\hat{R}_F)$ se realiza

de modo distinto según el tipo de grados de libertad, de acuerdo con la clasificación descrita en el apartado 1.2. Así se tiene para los fonones acústicos, $\chi(\hat{R}_F) = f_R$, siendo f_R la traza de la operación de simetría F en el grupo puntual P , que da lugar a que el número de fonones acústicos sea siempre tres, perteneciendo a las especies de simetría que contienen las translaciones generales T_X, T_Y, T_Z .

Para los fonones translacionales, n_T (ópticos+acústicos) *trans*

$$\chi(\hat{R}_F) = f_R N_M^{cu}(\hat{R}_F) , \quad \{30\}$$

siendo $N_M^{cu}(\hat{R}_F)$ el número total de moléculas o iones de la celdilla unidad (cu) invariantes frente a la operación \hat{R}_F del grupo factor. Los fonones ópticos translacionales se determinan a partir de la expresión

$$n_T(\text{ópt})_{trans} = n_T(\text{ópt+acúst}) - n_T(\text{acúst}) . \quad \{31\}$$

Para los fonones libracionales, $n_T(\text{ópt})_{libr}$,

$$\chi(\hat{R}_F) = \sum_i f_R^{(i)} \cdot N_{M_i}^{cu}(\hat{R}_F) , \quad \{32\}$$

en este caso $N_{M_i}^{cu}(\hat{R}_F)$ es el número de moléculas o iones complejos (no puntuales) de tipo i en la celdilla unidad invariantes frente a \hat{R}_F .

Para el número total de fonones de la especie de simetría Γ en la celdilla, $n_T(\text{total})$,

$$\chi(\hat{R}_F) = f_R \cdot N_A^{cu}(\hat{R}_F) , \quad \{33\}$$

donde $N_A^{cu}(\hat{R}_F)$ es el número total de átomos o iones monoatómicos de la celdilla unidad invariantes frente a \hat{R}_F .

Por último, el número de fonones internos para la especie Γ se puede deducir de la relación

$$n_{\Gamma}(\text{internos}) = n_{\Gamma}(\text{total}) - n_{\Gamma}(\text{ópt})_{\text{libr}} - n_{\Gamma}(\text{ópt})_{\text{trans}} - n_{\Gamma}(\text{acúst}) \quad \{34\}$$

En la tabla 2 se muestran los valores que toman los caracteres f_R y f'_R para cada operación de simetría.

TABLA 2

Caracteres de las operaciones de simetría

		E	C ₂	C ₃	C ₄	C ₆	σ	i	S ₃	S ₄	S ₆
(1)	f_R	3	-1	0	1	2	1	-3	-2	-1	0
(2)	f'_R	3	-1	0	1	2	-1	3	2	1	0
(3)	f'_R	2	$\begin{Bmatrix} -2// \\ 0 \perp \end{Bmatrix}$	-1	0	1	$\begin{Bmatrix} -2\sigma_h \\ 2\sigma_v \end{Bmatrix}$	0	1	0	-1
(4)	f'_R	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(1) Para todo átomo, molécula o ión.

(2) Para moléculas o iones no monoatómicos tridimensionales.

(3) Para moléculas o iones no monoatómicos lineales.

(4) Para átomos o iones monoatómicos.

// Moléculas con eje molecular paralelo al eje de simetría del grupo espacial.

\perp Moléculas con eje molecular perpendicular al eje de simetría del grupo espacial.

El problema de determinar $\chi(\hat{R}_F)$ se reduce pues a contar el número de partículas (moléculas, átomos, iones) que se transforman en sí mismos, o en otros indiscernibles, por una

operación \hat{R} de la clase F del grupo factor. El concepto de partícula indiscernible toma en cuenta automáticamente la simetría translacional de la red para $|\vec{k}|=0$.

1.4. Método de correlación

Cualquier punto de un cristal tiene una simetría local alrededor de sí mismo, simetría que puede ser descrita por uno de los 32 grupos puntuales. La mayoría de los puntos están localizados en posiciones generales de la celdilla unidad, presentando simplemente, la simetría C_1 . Sin embargo, algunas posiciones especiales ("sites", en la bibliografía anglosajona) pueden encontrarse sobre uno o más de un elemento de simetría, cuyas correspondientes operaciones le dejan invariante. A propuesta de Halford (19), el grupo puntual que describe una simetría local en una celdilla unidad, se denomina grupo local ("site group"). Cualquier punto en un "site" dado de una celdilla unidad se transforma en un punto equivalente con la misma simetría local por las operaciones del grupo espacial.

Hay, por tanto, un número definido de posiciones especiales con la misma simetría local en cualquier celdilla unidad. Las simetrías locales posibles y las correspondientes posiciones equivalentes para cualquiera de los 230 grupos espaciales han sido tabuladas (23).

El efecto del campo cristalino en el espectro vibracional de cristales puede tenerse en cuenta, al menos desde un punto de vista cualitativo, si se considera que en los sólidos las vibraciones están perturbadas por el entorno. Estas

interacciones, y el mismo entorno, tienen una determinada simetría que en general será menor que la de la molécula libre. Así pues, será más conveniente describir las vibraciones por las representaciones irreducibles del grupo local. El modo más fácil de proceder en la práctica es correlacionar las representaciones irreducibles de la molécula libre y las del grupo local ("site group"), lo cual puede hacerse mediante la comparación de las tablas de caracteres de los dos grupos, tomando sólo las operaciones de simetría que son comunes a ambos. A estos efectos se han confeccionado tablas de correlación entre las especies de simetría de los distintos grupos puntuales (24).

El método fue así inicialmente propuesto por Halford y pronto se señaló que esta presentación era insuficiente (25,26), ya que era necesario tener en cuenta el acoplamiento entre vibraciones idénticas en iones o moléculas adyacentes (20,21). En este refinamiento las moléculas vecinas se considera que intercambian energía por resonancia entre vibraciones iguales. Así, si una celdilla primitiva contiene N moléculas, cada vibración de las mismas dará lugar a N componentes (que podrán ser degeneradas). El número de componentes fundamentales observados en el espectro del cristal, depende entonces del número de moléculas por celdilla primitiva y también de las simetrías locales y de celdilla unidad.

Para tener en cuenta este efecto de acoplamiento, hay pues que extender el diagrama de correlación de la sime-

tría local a la simetría de la celdilla unidad. El grupo factor (grupo de la celdilla unidad) es isomorfo con el correspondiente grupo puntual y el grupo local ha de ser un subgrupo del mismo. Las dimensiones de la representación en el grupo factor tienen que ser N veces mayor que las del grupo local, puesto que cada modo fundamental de una molécula libre dará lugar a N componentes a través del acoplamiento vibracional intermolecular.

Se consideran pues en la correlación tres grupos de simetría, P_M grupo puntual de la molécula o ión libre, F o grupo local (site group) y P grupo de la clase del cristal

$$\begin{array}{ccccc} P_M & \text{-----} & F & \text{-----} & P \\ 1 \text{ mol} & & 1 \text{ mol} & & Z \text{ mol} \end{array}$$

siendo Z el número de unidades en la celdilla unidad.

Conviene destacar el hecho de que el grupo local es la intersección entre el grupo puntual de la molécula o ión libre y el grupo factor:

$$F = P_M \cap P' . \quad \{35\}$$

1.5. Construcción de coordenadas de simetría de fonones en la aproximación $|\vec{k}|=0$

Las coordenadas de simetría de los fonones para $|\vec{k}|=0$ se construyen a través de la acción de los operadores de proyección $\hat{P}^{(p)}$ (27) del grupo factor de la celdilla unidad correspondiente sobre los desplazamientos de cada uno de los átomos o iones no equivalentes respecto de la posición de equilibrio.

Para las representaciones irreducibles $\Gamma^{(p)}$ no degeneradas estos operadores se definen como

$$\hat{p}^{(p)} = \frac{1}{|P'|} \sum_{i=1}^{|P'|} \chi_i^{(p)*}(\hat{R}) \cdot (\hat{R}|\vec{t}) \quad , \quad \{36\}$$

$|P'|$ es el del orden del grupo factor, $\chi_i^{(p)}(\hat{R})$ el carácter de la representación irreducible $\Gamma^{(p)}$ correspondiente a la operación de simetría del grupo puntual isomorfo del grupo factor, y $(\hat{R}|\vec{t})$ son las operaciones de simetría del grupo factor;

* indica conjugación. Para las representaciones irreducibles degeneradas basta sustituir $\chi_i^{(p)}(\hat{R})$ por el elemento diagonal $D_{ii}^{(p)*}(\hat{R})$ de la representación bi- o tridimensional.

Para las coordenadas de simetría asociadas a fonones que implican vibraciones internas, los desplazamientos respecto a la posición de equilibrio vienen descritos por las coordenadas normales $Q_{j,m}$ (o también por las de simetría) de la molécula o ión complejo m del cristal, es decir que para la especie $\Gamma^{(p)}$

$$s_{\ell}^{(p)} = \hat{p}^{(p)} Q_{j,m} \quad . \quad \{37\}$$

En el caso de coordenadas de simetría asociadas a fonones de tipo translacional o libracional, los operadores $\hat{p}^{(p)}$ actúan sobre las componentes cartesianas de las translaciones X, Y, Z del ión o molécula m , o sobre las rotaciones $\theta_X, \theta_Y, \theta_Z$ siendo por tanto

$$s_{\ell}^{(p)} (\text{trans}) = \hat{p}^{(p)} \Delta U_m, \quad U=X, Y, Z \quad \{38\}$$

$$s_{\ell}^{(p)} (\text{libr}) = \hat{p}^{(p)} \Delta W_m, \quad W=\theta_X, \theta_Y, \theta_Z \quad . \quad \{39\}$$

1.6. Aplicación al cristal de Na₂SO₄ (V)

A continuación se presenta una aplicación de los aspectos expuestos en los apartados anteriores al cristal de Na₂SO₄ en su forma V. Esta forma es estable a temperatura ambiente, perteneciendo al grupo espacial \mathcal{O}_{2h}^{24} , o F_{ddd} en la notación "standard" de las Tablas Internacionales (23) o Wyckoff (28), presentando ocho unidades de Na₂SO₄ en la celdilla unidad centrada en caras. Las dimensiones cristalográficas (29) a 25°C son las siguientes:

$$a = 5,8596 \text{ \AA} \quad b = 12,3044 \text{ \AA} \quad c = 9,8170 \text{ \AA}$$

La celdilla unidad centrada en caras contiene cuatro celdillas primitivas definidas por los vectores:

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

por lo tanto, cada celdilla primitiva contiene dos unidades Na₂SO₄. En la tabla 3 se muestran las coordenadas cartesianas de los átomos.

TABLA 3

Coordenadas de los átomos en la celdilla primitiva del cristal de Na₂SO₄ (V) (29)

Posición Wyckoff	Atomo	Coordenadas
a	S(1) S(2)	(0,0,0) (1/4,1/4,1/4)
g	Na(1a) Na(1b) Na(2a) Na(2b)	(0,0,-u+1/8) (0,0, u-1/8) (1/4,1/4,u+1/8) (1/4,1/4,3/8-u) u=0,4414
h	0	(1/8,1/8,1/8) ± (xyz; x,1/4-y,1/4-z ; 1/4-x,y,1/4-z; 1/4-x,1/4-y,z) x=-0,0203 y=0,0572 z=0,2137

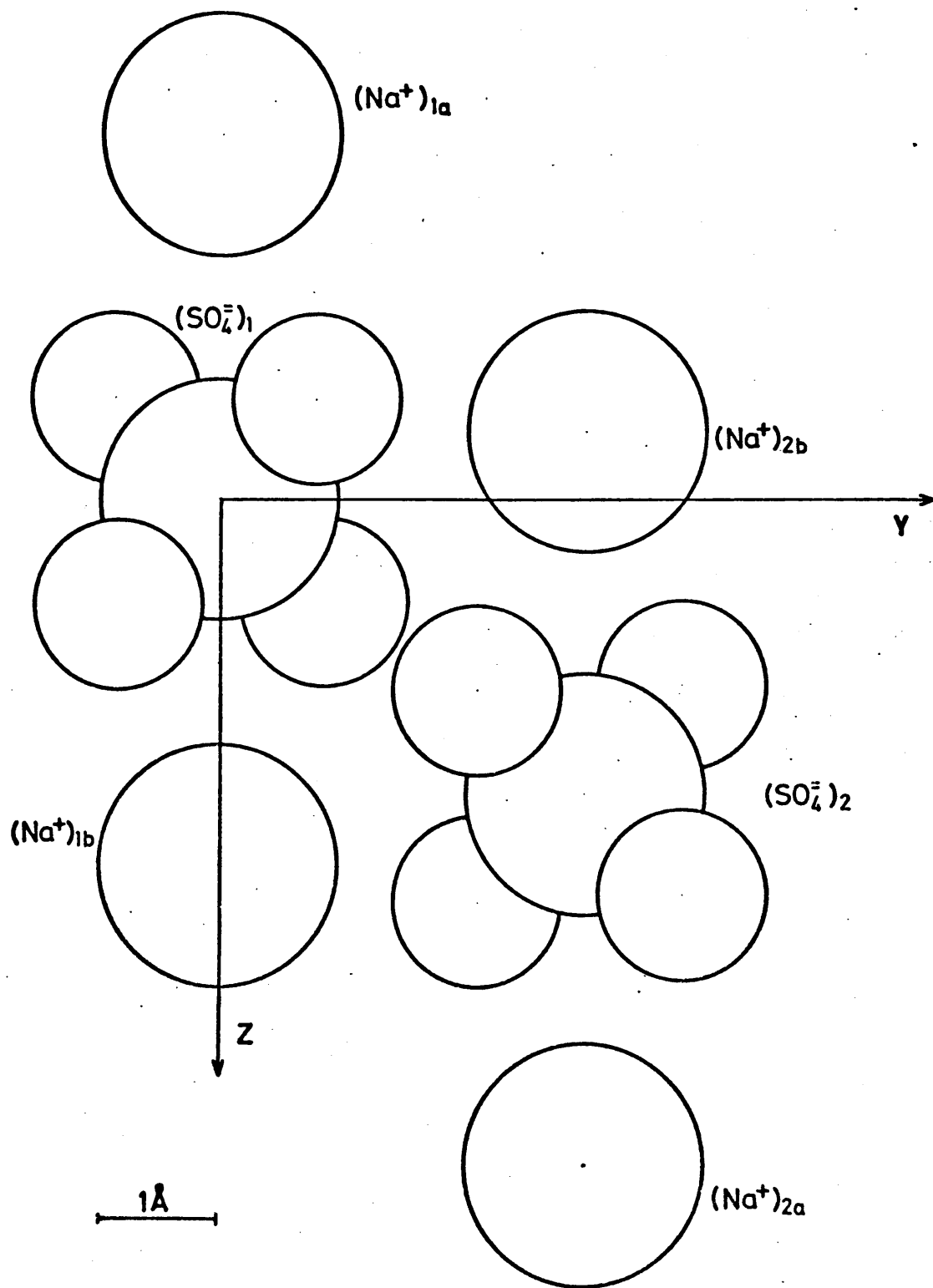


Figura 8. Proyección de la celdilla primitiva del cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$. Para mayor claridad de la figura los radios iónicos se han representado menores de lo que son en realidad.

En la figura 8 se representa la proyección de la celda primitiva sobre el plano YZ. A la vista de la Tabla 3 y de dicha figura, se deduce que el eje Z del cristal define la simetría local C_2 para el ión sulfato en el cristal.

Los operadores de simetría $(\hat{R}|\vec{t})$ del grupo factor (22) y su acción sobre los iones sodio y sulfato, se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Acción de los operadores de simetría del grupo factor D_{2h}^{24} sobre los iones $SO_4^{=}$ y Na^+ del cristal de $Na_2SO_4(V)$

$(\hat{R} \vec{t})$	$(\hat{R} \vec{t}) SO_4^{=}$	$(\hat{R} \vec{t}) Na^+$
$(\hat{E} 0,0,0)$	(1) (2)	(1a)(2a) (1b)(2b)
$(\hat{C}_2(X) 0,0,0)$	(1) (2)	(1a1b) (2a2b)
$(\hat{C}_2(Y) 0,0,0)$	(1) (2)	(1a1b) (2a2b)
$(\hat{C}_2(Z) 0,0,0)$	(1) (2)	(1a)(2a) (1b)(2b)
$(\hat{i} 1/4,1/4,1/4)$	(12)	(1a2a) (1b2b)
$(\hat{\sigma}_X 1/4,1/4,1/4)$	(12)	(1a2b) (1b2a)
$(\hat{\sigma}_Y 1/4,1/4,1/4)$	(12)	(1a2b) (1b2a)
$(\hat{\sigma}_Z 1/4,1/4,1/4)$	(12)	(1a2a) (1b2b)

La notación empleada es la de sustituciones, (a,b,c,...,z) simboliza que a se transforma en b, b en c,...,z se transforma en a. (a), (b), (c),..., (z) quiere decir que a,b,c,...,z no cambian

Comenzaremos por aplicar el método del análisis del grupo factor para $|\vec{k}|=0$. A partir de los caracteres de las representaciones irreducibles de las especies de simetría $\Gamma^{(p)}$ del grupo D_{2h}^{24} dados por la tabla de caracteres, Tabla 5, y del número de iones que se transforman en sí mismos por la acción

de los operadores de simetría del grupo factor, Tabla 4, y su sustitución en la expresión {29}, se calcula el número de fonones correspondientes a cada especie de simetría:

1° Rama acústica

$\Gamma(\text{acústicos}) = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ que como se aprecia en la tabla de caracteres, coinciden con las translaciones generales de la red (T_X, T_Y, T_Z).

2° Raman translacional

$$\Gamma(\text{ópt+acúst})_{trans} = A_g + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}.$$

3° Rama óptica libracional

$$\Gamma(\text{ópt})_{libr} = B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}.$$

$$4^\circ \Gamma(\text{total}) = 4A_g + 5B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g} + 4A_u + 5B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u} = 42.$$

$$5^\circ \Gamma(\text{internos}) = \Gamma(\text{total}) - \Gamma(\text{ópt+acúst})_{trans} - \Gamma(\text{ópt})_{libr} = 3A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 3A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}.$$

La distribución final de los modos del $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ en la aproximación $|\vec{k}|=0$ se muestra en la Tabla 6. Puesto que el grupo tiene centro de simetría, sólo las especies g ("gerade") son activas en Raman y ninguna de ellas es activa en infrarrojo.

TABLA 5
Tabla de caracteres del grupo D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(Z)$	$C_2(Y)$	$C_2(X)$	i	σ_Z	σ_Y	σ_X		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R _Z R _Y R _X	$\alpha_{XX}, \alpha_{YY}, \alpha_{ZZ}$ α_{XY} α_{ZX} α_{YZ}
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	T _Z T _Y T _X	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		

TABLA 6

Resultado del análisis del grupo
factor del cristal de Na_2SO_4 (V)

	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	Total
Modos internos	3	2	2	2	3	2	2	2	18
Modos externos { trans libr	1	2	3	3	1	1	2	2	15
	0	1	1	1	0	1	1	1	6
Rama acústica	0	0	0	0	0	1	1	1	3

A continuación se aplica el método de correlación a las vibraciones internas activas en Raman del ión sulfato. Para ello es preciso establecer la correlación entre el grupo puntual T_d del ión sulfato libre con el grupo local C_2 del mismo en el cristal (Tabla 7), estableciéndose posteriormente la correlación entre este grupo local y el grupo factor (Tabla 8) de la celdilla unidad.

El desdoblamiento final producido por efecto del campo cristalino sobre las vibraciones internas del ión sulfato, se muestra en la Tabla 9, obteniéndose la misma distribución que con el análisis del grupo factor. Es decir, que los fonones $|\vec{k}|=0$ relacionados con vibraciones internas del ión $\text{SO}_4^{=}$ pertenecen a las siguientes especies de simetría:

$$\Gamma(\text{SO}_4^{=}) = 3A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 3A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

lo cual coincide con el análisis del grupo factor.

TABLA 7

Diagrama de correlación entre las especies del grupo puntual T_d del ión sulfato libre y las del grupo local C_2 (entre líneas de puntos) del mismo en el cristal de Na_2SO_4 (V) (24).

T_d	T	D_{2d}	C_{3v}	S_4	D_2	C_{2v}	C_3	C_2	C_s
A_1	A	A_1	A_1	A	A	A_1	A	A	A'
A_2	A	B_1	A_2	B	A	A_2	A	A	A''
E	E	A_1+B_1	E	A+B	2A	A_1+A_2	E	2A	$A'+A''$
F_1	F	A_2+E	A_2+E	A+E	$B_1+B_2+B_3$	$A_2+B_1+B_2$	A+E	A+2B	$A'+2A''$
F_2	F	B_2+E	A_1+E	B+E	$B_1+B_2+B_3$	$A_1+B_1+B_2$	A+E	A+2B	$2A'+A''$

TABLA 8

Diagrama de correlación entre las especies del grupo local C_2 (entre líneas de puntos) del ión sulfato y las del grupo factor D_{2h}^{24} de la celdilla unidad de Na_2SO_4 (V) (24)

D_{2h}	$C_2(Z)C_2(Y)C_2(X)C_2(Z)C_2(Y)C_2(X)$							$C_2(Z)C_2(Y)C_2(X)\sigma(Z)\sigma(Y)\sigma(X)$					
	D_2	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2h}	C_{2h}	C_{2h}	$C_2(*)$	C_2	C_2	C_s	C_s	C_s
A_g	A	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g	A	A	A	A'	A'	A'
B_{1g}	B_1	A_2	B_2	B_1	A_g	B_g	B_g	A	B	B	A'	A''	A''
B_{2g}	B_2	B_1	A_2	B_2	B_g	A_g	B_g	B	A	B	A''	A'	A''
B_{3g}	B_3	B_2	B_1	A_2	B_g	B_g	A_g	B	B	A	A''	A''	A'
A_u	A	A_2	A_2	A_2	A_u	A_u	A_u	A	A	A	A''	A''	A''
B_{1u}	B_1	A_1	B_1	B_2	A_u	B_u	B_u	A	B	B	A''	A'	A'
B_{2u}	B_2	B_2	A_1	B_1	B_u	A_u	B_u	B	A	B	A'	A''	A'
B_{3u}	B_3	B_1	B_2	A_1	B_u	B_u	A_u	B	B	A	A'	A'	A''

* Debe prestarse atención cuando pueda existir, como en este caso, más de una correlación entre pares de grupos. En tales situaciones hay que especificar la elección de los ejes moleculares y cristalográficos.

TABLA 9

Diagrama de correlación entre las vibraciones internas del ión sulfato en el cristal Na_2SO_4 (V) (D_{2h}^{24})

T_d	C_2	D_{2h}^{24}
$\text{SO}_4^{=}$ (libre) (1 ión)	$\text{SO}_4^{=}$ en el cristal (1 ión)	$2\text{SO}_4^{=}$ en el cristal (2 iones)
$\nu_1 ; A_1$	$\longrightarrow A$	$\longrightarrow A_g + A_u$
$\nu_2 ; E$	$\longrightarrow 2A$	$\longrightarrow 2(A_g + A_u)$
$\nu_3, \nu_4 ; 2F_2$	$\longrightarrow 2(A+2B)$	$\longrightarrow 2(B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}+B_{1u}+B_{2u}+B_{3u})$

Mediante los operadores de proyección del grupo factor D_{2h}^{24} se construyen las coordenadas de simetría para los modos activos en Raman resultantes del análisis del grupo factor.

En la Tabla 10 se muestran las coordenadas de simetría que se obtienen para los modos internos activos en Raman. La coordenada normal $Q_{1,1}$ corresponde a la tensión ν_1 , totalmente simétrica del ión sulfato número 1, (Figura 8), $Q_{2a,1}$ y $Q_{2b,1}$ corresponden al modo degenerado $\nu_2(E)$ y los vectores $\vec{\xi}_{3,1}^i$ y $\vec{\xi}_{4,1}^i$ se corresponden con los modos F_2 triplemente degenerados. La forma de los modos de vibración puede verse en (30). Por tener las mismas propiedades de simetría que las coordenadas X, Y, Z , es conveniente orientar las tres componentes degeneradas $i=1,2,3$ de estos modos F_2 según las direcciones cristalográficas X, Y, Z , tomando la notación abreviada $\vec{\xi}_1^X, \vec{\xi}_1^Y, \vec{\xi}_1^Z$, en vez de Q_{3X}, Q_{3Y}, Q_{3Z} y Q_{4X}, Q_{4Y}, Q_{4Z} .

Dado que los vectores $\vec{\xi}_{3,1}^i$ y $\vec{\xi}_{4,1}^i$ son ortogonales entre sí, se obtienen dos conjuntos de tres coordenadas equivalentes siendo el número total de coordenadas nueve, como cabe esperar del hecho de que sean nueve los modos internos activos en Raman.

En la Tabla 11 se muestra la construcción de coordenadas de simetría correspondientes a los modos translacionales ópticos activos en Raman. En dicha tabla, $X(1a)$, $Y(1a)$, $Z(1a)$ representan desplazamientos del ión sodio $(Na^+)_{1a}$ a lo largo de los ejes X, Y, Z . De igual modo, X_1, Y_1, Z_1 representan desplazamientos a lo largo de los ejes X, Y, Z del ión sulfato número 1. El número total de coordenadas de simetría ha de ser nueve según el análisis del grupo factor.

Finalmente, en la Tabla 12 se representa la construcción de coordenadas de simetría correspondientes a los modos ópticos libracionales activos en Raman. θ_{X_1} , θ_{Y_1} , θ_{Z_1} simbolizan rotaciones del ión sulfato número 1 en torno a los ejes X, Y, Z , respectivamente.

TABLA 10

Construcción de coordenadas de simetría correspondientes
a los modos internos activos en Raman del cristal de
 Na_2SO_4 (V). Grupo espacial \mathcal{D}_{2h}^{24} (ver texto páginas 25-26)

$P=\mathcal{D}_{2h}$	E	C_X	C_Y	C_Z	i	σ_X	σ_Y	σ_Z
1 A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
2 B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
3 B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
4 B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$P'=\mathcal{D}_{2h}^{24}$	$(E \vec{0})$	$(C_X \vec{0})$	$(C_Y \vec{0})$	$(C_Z \vec{0})$	$(i \vec{t})$	$(\sigma_X \vec{t})$	$(\sigma_Y \vec{t})$	$(\sigma_Z \vec{t})$
5 $Q_{1,1}$	$Q_{1,1}$	$Q_{1,1}$	$Q_{1,1}$	$Q_{1,1}$	$Q_{1,2}$	$Q_{1,2}$	$Q_{1,2}$	$Q_{1,2}$
6 $Q_{2a,1}$	$Q_{2a,1}$	$Q_{2a,1}$	$Q_{2a,1}$	$Q_{2a,1}$	$Q_{2a,2}$	$Q_{2a,2}$	$Q_{2a,2}$	$Q_{2a,2}$
7 $Q_{2b,1}$	$Q_{2b,1}$	$Q_{2b,1}$	$Q_{2b,1}$	$Q_{2b,1}$	$-Q_{2b,2}$	$-Q_{2b,2}$	$-Q_{2b,2}$	$-Q_{2b,2}$
8 $\vec{\xi}_1^X$	$\vec{\xi}_1^X$	$\vec{\xi}_1^X$	$-\vec{\xi}_1^X$	$-\vec{\xi}_1^X$	$-\vec{\xi}_2^X$	$-\vec{\xi}_2^X$	$\vec{\xi}_2^X$	$\vec{\xi}_2^X$
9 $\vec{\xi}_1^Y$	$\vec{\xi}_1^Y$	$-\vec{\xi}_1^Y$	$\vec{\xi}_1^Y$	$-\vec{\xi}_1^Y$	$-\vec{\xi}_2^Y$	$\vec{\xi}_2^Y$	$-\vec{\xi}_2^Y$	$\vec{\xi}_2^Y$
10 $\vec{\xi}_1^Z$	$\vec{\xi}_1^Z$	$-\vec{\xi}_1^Z$	$-\vec{\xi}_1^Z$	$\vec{\xi}_1^Z$	$-\vec{\xi}_2^Z$	$\vec{\xi}_2^Z$	$\vec{\xi}_2^Z$	$-\vec{\xi}_2^Z$

$$1 \times 5 \quad S_1^A g = Q_{1,1} + Q_{1,2}$$

$$1 \times 6 \quad S_2^A g = Q_{2a,1} + Q_{2a,2}$$

$$1 \times 7 \quad S_3^A g = Q_{2b,1} - Q_{2b,2}$$

$$4 \times 8 \quad S_6^{B_{3g}} = S_9^{B_{3g}} = \vec{\xi}_1^X - \vec{\xi}_2^X$$

$$3 \times 9 \quad S_5^{B_{2g}} = S_8^{B_{2g}} = \vec{\xi}_1^Y - \vec{\xi}_2^Y$$

$$2 \times 10 \quad S_4^{B_{1g}} = S_7^{B_{1g}} = \vec{\xi}_1^Z - \vec{\xi}_2^Z$$

TABLA 11

Construcción de coordenadas de simetría correspondientes a los modos ópticos traslacionales activos en Raman del cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$. Grupo espacial \mathcal{D}_{2h}^{24} . (Ver texto páginas 25-26)

$P=\mathcal{D}_{2h}$		E	C_X	C_Y	C_Z	i	σ_X	σ_Y	σ_Z
1	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
2	B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
3	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
4	B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$P'=\mathcal{D}_{2h}^{24}$		$(E \vec{0})$	$(C_X \vec{0})$	$(C_Y \vec{0})$	$(C_Z \vec{0})$	$(i \vec{t})$	$(\sigma_X \vec{t})$	$(\sigma_Y \vec{t})$	$(\sigma_Z \vec{t})$
(Na^+)	5 $X(1a)$	$X(1a)$	$X(1b)$	$-X(1b)$	$-X(1a)$	$-X(2a)$	$-X(2b)$	$X(2b)$	$X(2a)$
	6 $Y(1a)$	$Y(1a)$	$-Y(1b)$	$Y(1b)$	$-Y(1a)$	$-Y(2a)$	$Y(2b)$	$-Y(2b)$	$Y(2a)$
	7 $Z(1a)$	$Z(1a)$	$-Z(1b)$	$-Z(1b)$	$Z(1a)$	$-Z(2a)$	$Z(2b)$	$Z(2b)$	$-Z(2a)$
$(\text{SO}_4^{=})$	8 X_1	X_1	X_1	$-X_1$	$-X_1$	$-X_2$	$-X_2$	X_2	X_2
	9 Y_1	Y_1	$-Y_1$	Y_1	$-Y_1$	$-Y_2$	Y_2	$-Y_2$	$-Y_2$
	10 Z_1	Z_1	$-Z_1$	$-Z_1$	Z_1	$-Z_2$	Z_2	Z_2	$-Z_2$
(Na^+)		1x7	$S_7^{A_g} = Z(1a) - Z(1b) - Z(2a) + Z(2b)$						
		2x7	$S_8^{B_{1g}} = Z(1a) + Z(1b) - Z(2a) - Z(2b)$						
		3x5	$S_9^{B_{2g}} = X(1a) - X(1b) - X(2a) + X(2b)$						
		3x6	$S_{10}^{B_{2g}} = Y(1a) + Y(1b) - Y(2a) - Y(2b)$						
		4x5	$S_{11}^{B_{3g}} = X(1a) + X(1b) - X(2a) - X(2b)$						
		4x6	$S_{12}^{B_{3g}} = Y(1a) - Y(1b) - Y(2a) + Y(2b)$						
$(\text{SO}_4^{=})$		2x10	$S_{13}^{B_{1g}} = Z_1 - Z_2$						
		3x9	$S_{14}^{B_{2g}} = Y_1 - Y_2$						
		4x8	$S_{15}^{B_{3g}} = X_1 - X_2$						

$$\Gamma(\text{opt})_{trans} = A_g + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}$$

TABLA 12

Construcción de coordenadas de simetría correspondientes
a los modos libracionales activos en Raman del cristal de
 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$. Grupo espacial D_{2h}^{24} . (Ver texto páginas 25-26)

$P=D_{2h}$		E	C_X	C_Y	C_Z	i	σ_X	σ_Y	σ_Z
1	A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
2	B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
3	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
4	B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$P'=D_{2h}^{24}$		$(E \vec{0})$	$(C_X \vec{0})$	$(C_Y \vec{0})$	$(C_Z \vec{0})$	$(i \vec{t})$	$(\sigma_X \vec{t})$	$(\sigma_Y \vec{t})$	$(\sigma_Z \vec{t})$
5	θ_{X_1}	θ_{X_1}	θ_{X_1}	$-\theta_{X_1}$	$-\theta_{X_1}$	θ_{X_2}	θ_{X_2}	$-\theta_{X_2}$	$-\theta_{X_2}$
6	θ_{Y_1}	θ_{Y_1}	$-\theta_{Y_1}$	θ_{Y_1}	$-\theta_{Y_1}$	θ_{Y_2}	$-\theta_{Y_2}$	θ_{Y_2}	$-\theta_{Y_2}$
7	θ_{Z_1}	θ_{Z_1}	$-\theta_{Z_1}$	$-\theta_{Z_1}$	θ_{Z_1}	θ_{Z_2}	$-\theta_{Z_2}$	$-\theta_{Z_2}$	θ_{Z_2}

$$\begin{aligned}
 2 \times 7 \quad S_{16}^{B_{1g}} &= \theta_{Z_1} + \theta_{Z_2} \\
 3 \times 6 \quad S_{17}^{B_{2g}} &= \theta_{Y_1} + \theta_{Y_2} \\
 4 \times 5 \quad S_{18}^{B_{3g}} &= \theta_{X_1} + \theta_{X_2}
 \end{aligned}$$

$$\Gamma(\text{opt})_{\text{libr}} = B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$$

1.7. Intensidad Raman en cristales

En el caso general, la intensidad de una línea Raman dada es proporcional a la llamada sección eficaz de scattering (31):

$$I(Q_\ell) = A |\vec{e}_i R_\ell \vec{e}_o|^2, \quad \{40\}$$

siendo el factor A de proporcionalidad, función de los números de onda de la radiación excitatriz y Raman, del grado de degeneración de los niveles entre los que tiene lugar la transición, de la intensidad de la radiación incidente y de los factores de población dados por la distribución estadística de Maxwell-Boltzmann.

\vec{e}_i y \vec{e}_o son vectores unitarios paralelos a las direcciones del campo eléctrico de la radiación incidente y observada, respectivamente. Por lo tanto, las condiciones de polarización que se impongan a estas en el experimento determinan las componentes de estos vectores.

R_ℓ es el tensor Raman correspondiente al fonón Q_ℓ . Respecto a su definición no hay criterio general en la bibliografía, así los autores que abordan el problema del efecto Raman de sólidos bajo un punto de vista macroscópico (32), lo definen como el tensor X' derivada de la susceptibilidad χ respecto a la coordenada Q_ℓ , siendo la susceptibilidad una propiedad macroscópica del material. Mientras que desde un punto de vista microscópico se puede definir como la derivada del tensor de polarizabilidad de la celdilla unidad respecto a la coordenada Q_ℓ :

$$R_{\ell} = \begin{pmatrix} \partial \alpha_{XX} / \partial Q_{\ell} & \partial \alpha_{XY} / \partial Q_{\ell} & \partial \alpha_{XZ} / \partial Q_{\ell} \\ \partial \alpha_{YX} / \partial Q_{\ell} & \partial \alpha_{YY} / \partial Q_{\ell} & \partial \alpha_{YZ} / \partial Q_{\ell} \\ \partial \alpha_{ZX} / \partial Q_{\ell} & \partial \alpha_{ZY} / \partial Q_{\ell} & \partial \alpha_{ZZ} / \partial Q_{\ell} \end{pmatrix} \quad \{41\}$$

Conviene recordar que si no se tienen en cuenta interacciones entre los elementos del cristal, X coincide con la suma de las polarizabilidades de las celdillas.

El cálculo de R_{ℓ} es, desde un punto de vista matemático, extremadamente complejo, dado que intervienen en el mismo dos sistemas complicados, el de electrones y el de fonones, por lo tanto, su estudio sólo ha sido abordado mediante modelos fenomenológicos y a través de determinaciones experimentales.

Usualmente se descompone en componentes irreducibles, de simetría bien definida por la teoría de grupos. Tablas que describen la forma de estos tensores irreducibles y el número de componentes independientes han sido calculadas por diferentes autores (31-34). En la Tabla 13 se muestra, a modo de ejemplo, la forma de estos tensores para las especies de simetría activas en Raman del sistema ortorrómbico.

TABLA 13

Tensores Raman de las especies de simetría activas en el sistema ortorrómbico (34).

Clase cristalina	$\begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & f \end{pmatrix}$	
2 2 2	D_2	A	$B_1(Z)$	$B_2(Y)$	$B_3(X)$
m m 2	C_{2v}	$A_1(Z)$	A_2	$B_1(X)$	$B_2(Y)$
m m m	D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}

En el capítulo siguiente se abordan los aspectos experimentales relacionados con la obtención de los elementos individuales de los tensores Raman.

CAPITULO II

ASPECTOS EXPERIMENTALES

II.1. Determinación experimental de las componentes del tensor Raman.

De la expresión {40} se infiere, que en el caso de monocristales es posible referir el tensor Raman al sistema de ejes cristalográficos, pudiéndose observar por separado la contribución de cada uno de sus componentes mediante la elección de las adecuadas condiciones de polarización de las radiaciones incidente y observada, así como de la orientación del cristal, siendo esto especialmente sencillo para cristales de simetría ortorrómbica.

Conviene señalar que lo que se determina a partir de las intensidades del espectro es el cuadrado del elemento del tensor $|\alpha'_{ij}|^2$, existiendo por consiguiente ambigüedad de signo.

Para sistematizar la notación que describe las direcciones del cristal y la polarización de las radiaciones incidente y observada, generalmente se utiliza la propuesta por Damen, Porto y Tell (35), en la cual el espectro de un monocristal se define por cuatro símbolos y todas las direcciones se refieren a un sistema de ejes ortogonales XYZ solidarios al cristal.

Así, por ejemplo, Z(XY)X, quiere decir (Figura 9) que el espectro se obtiene con luz incidente propagándose a lo largo de Z, con el vector eléctrico a lo largo de X, siendo la dirección de observación X y estando el analizador colocado de

tal modo que solo deja pasar la luz con el vector paralelo al eje Y. Es decir, que los símbolos fuera del paréntesis se refieren a las direcciones de propagación de la luz, mientras que los símbolos en el interior del paréntesis se refieren a las direcciones del vector eléctrico.

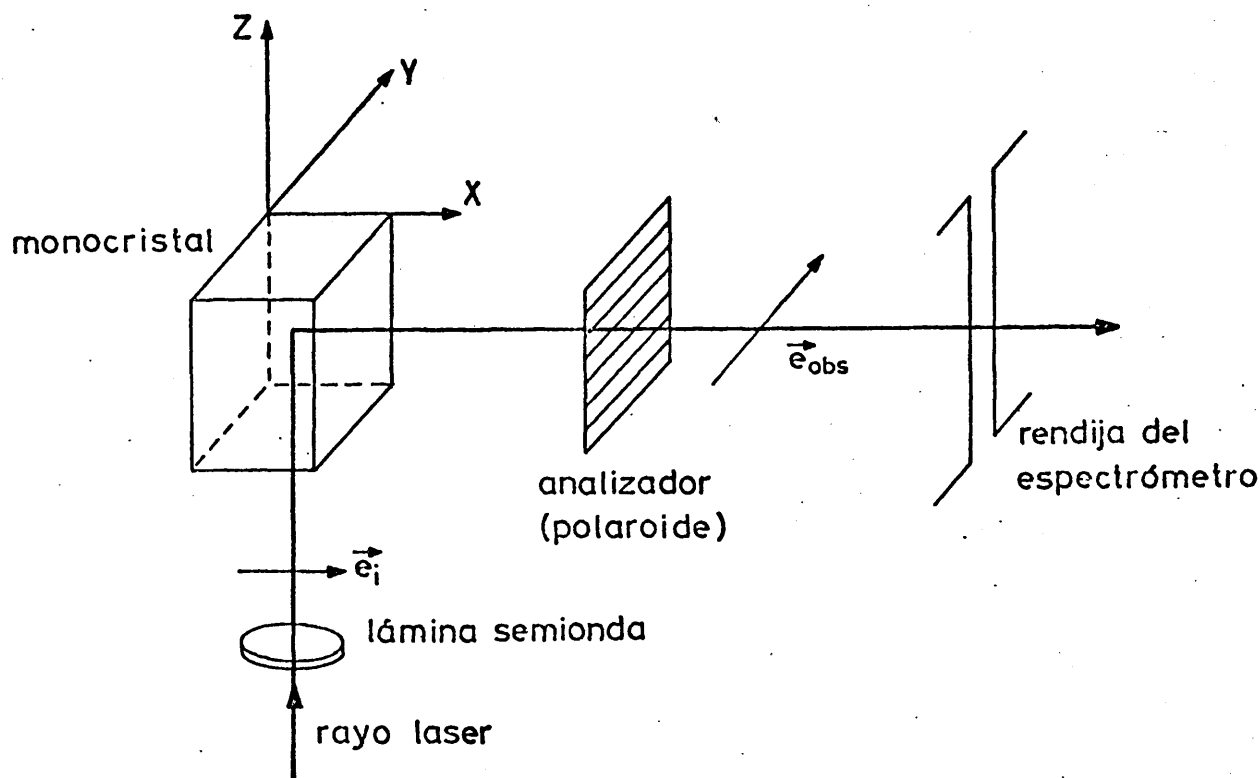


Figura 9. Geometría de 90° para la obtención del espectro Raman $Z(XY)X$ de un cristal.

Es de destacar que dada la importancia que tiene un buen conocimiento de las propiedades de dirección y polarización de la luz excitatriz en la espectroscopía Raman cristalina, el empleo de la radiación laser es especialmente adecuado para estos fines.

Como ejemplo ilustrativo consideremos que las direcciones incidente y observada forman un ángulo de 90° (Figura 9). El plano de polarización de la radiación excitatriz se selecciona en la orientación conveniente mediante una lámina semi-onda. Un analizador situado en el camino del rayo dispersado, delante de la rendija del monocromador, permite registrar el espectro en direcciones de polarización paralela o perpendicular a la rendija. Así se pueden obtener espectros en 24 condiciones diferentes (muchas de las cuales son equivalentes), tal como se muestra en la Tabla 14. Puesto que el tensor Raman es simétrico (salvo en el efecto Raman de resonancia y en el efecto Raman electrónico) $\alpha'_{ij} = \alpha'_{ji}$, con lo que en realidad se obtienen sólo seis espectros diferentes correspondientes a cada una de las componentes del tensor. El hecho de que diferentes geometrías de excitación-observación den información equivalente es de la mayor importancia para el estudio cuantitativo de las intensidades. Por ejemplo, si se trata de comparar las componentes α'_{XX} y α'_{ZZ} , no se podría hacer en principio con la geometría de 90° sin mover el cristal, lo que daría al traste con la precisión de las medidas. Sin embargo, la comparación se puede efectuar a través de una referencia indirecta que sea observable en ambos casos sin mover el cristal. Así α'_{XX} se puede observar respecto de α'_{XZ} (o su equivalente α'_{ZX}) en las posiciones V y VI del cristal (Tabla 14), moviendo tan sólo el analizador. Por otra parte, α'_{ZZ} se puede observar también respecto de α'_{XZ} o α'_{ZX} en las posiciones I y II, manteniendo inmóvil el cristal.

En la Tabla 14 también se indica la especie de simetría, deducida de la tabla de caracteres, que tienen los fonones observados correspondientes para un cristal de simetría ortorrómbica D_{2h} (como el ya estudiado $Na_2SO_4(V)$). En la misma tabla se muestran las componentes observadas para una geometría de 180° .

TABLA 14

Componentes observables del tensor Raman

Geometría de 90°				Geometría de 180°			
Posición cristal	Espectro	Compon. observ.	Sim. D_{2h}	Posición cristal	Espectro	Compon. observ.	Sim. D_{2h}
I	X(YX)Y	α_{YX}^I	B_{1g}	I	X(Y \bar{Y}) \bar{X}	$\alpha_{Y\bar{Y}}^I$	A_g
	X(ZX)Y	α_{ZX}^I	B_{2g}		X(YZ) \bar{X}	α_{YZ}^I	B_{3g}
	X(YZ)Y	α_{YZ}^I	B_{3g}		X(ZY) \bar{X}	α_{ZY}^I	B_{3g}
	X(ZZ)Y	α_{ZZ}^I	A_g		X(ZZ) \bar{X}	α_{ZZ}^I	A_g
II	Y(XY)X	α_{XY}^I	B_{1g}	II	\bar{X} (Y \bar{Y})X	$\alpha_{Y\bar{Y}}^I$	A_g
	Y(XZ)X	α_{XZ}^I	B_{2g}		\bar{X} (YZ)X	α_{YZ}^I	B_{3g}
	Y(ZY)X	α_{ZY}^I	B_{3g}		\bar{X} (ZY)X	α_{ZY}^I	B_{3g}
	Y(ZZ)X	α_{ZZ}^I	A_g		\bar{X} (ZZ)X	α_{ZZ}^I	A_g
III	X(YX)Z	α_{YX}^I	B_{1g}	III	Y(XZ) \bar{Y}	α_{XZ}^I	B_{2g}
	X(Y \bar{Y})Z	$\alpha_{Y\bar{Y}}^I$	A_g		Y(ZZ) \bar{Y}	α_{ZZ}^I	A_g
	X(ZX)Z	α_{ZX}^I	B_{2g}		Y(ZX) \bar{Y}	α_{ZX}^I	B_{2g}
	X(ZY)Z	α_{ZY}^I	B_{3g}		Y(X \bar{X}) \bar{Y}	$\alpha_{X\bar{X}}^I$	A_g

TABLA 14 (cont.)

Geometría de 90°				Geometría de 180°			
Posición cristal	Espectro	Compon. observ.	Sim. D_{2h}	Posición cristal	Espectro	Compon. observ.	Sim. D_{2h}
IV	Z(XY)X	α'_{XY}	B_{1g}	IV	$\bar{Y}(XZ)Y$	α'_{XZ}	B_{2g}
	Z(YX)X	α'_{YY}	A_g		$\bar{Y}(ZZ)Y$	α'_{ZZ}	A_g
	Z(XZ)X	α'_{XZ}	B_{2g}		$\bar{Y}(ZX)Y$	α'_{ZX}	B_{2g}
	Z(YZ)X	α'_{YZ}	B_{3g}		$\bar{Y}(XX)Y$	α'_{XX}	A_g
V	Y(XX)Z	α'_{XX}	A_g	V	Z(XY) \bar{Z}	α'_{XY}	B_{1g}
	Y(XY)Z	α'_{XY}	B_{1g}		Z(YX) \bar{Z}	α'_{YX}	B_{1g}
	Y(ZX)Z	α'_{ZX}	B_{2g}		Z(YX) \bar{Z}	α'_{YY}	A_g
	Y(ZY)Z	α'_{ZY}	B_{3g}		Z(XX) \bar{Z}	α'_{XX}	A_g
VI	Z(XX)Y	α'_{XX}	A_g	VI	$\bar{Z}(XY)Z$	α'_{XY}	B_{1g}
	Z(YX)Y	α'_{YX}	B_{1g}		$\bar{Z}(YX)Z$	α'_{YX}	B_{1g}
	Z(XZ)Y	α'_{XZ}	B_{2g}		$\bar{Z}(YY)Z$	α'_{YY}	A_g
	Z(YZ)Y	α'_{YZ}	B_{3g}		$\bar{Z}(XX)Z$	α'_{XX}	A_g

11.2. Descripción de la instalación instrumental.

Nuestra instalación consta como fuente excitatriz de un laser continuo de argon ionizado, de la firma Spectra-Physics modelo 165, que permite obtener potencias del orden de 1 watio en las longitudes de onda de 4880 y 5145 Å. Otras longitudes de onda de emisión del mismo, de menor potencia, están a 5017, 4965, 4765, 4727, 4658 y 4759 Å.

El espectrómetro, de la firma Jarrell-Ash, modelo 25-300

consta de un doble monocromador, con una red de difracción plana de 1180 líneas/mm en cada uno de los monocromadores. Dichas redes están dispuestas en montaje sustractivo, es decir, una de ellas actúa simplemente como filtro de la luz difusa, siendo la otra el elemento dispersor. Este montaje es particularmente adecuado en muestras policristalinas para eliminar la luz difusa que se origina en el scattering de las mismas (epígrafe II.5). La gama de velocidades de registro varía desde $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{seg}$ a $0,005 \text{ cm}^{-1}/\text{seg}$, mientras que las constantes de tiempo pueden elegirse desde 0,5 a 40 segundos, lo cual permite un amplio margen de maniobra para registrar los espectros en condiciones adecuadas de relación señal/ruido.

Asímismo se dispone de un conjunto apropiado de elementos ópticos, que incluye el sistema de enfoque de la traza del laser sobre la muestra y el sistema de proyección de la zona de scattering, que se forma en el interior de la muestra, sobre la rendija de entrada. La disposición de este sistema óptico es sumamente crítica para la obtención de espectros de buena calidad.

El sistema de detección lo constituye un tubo fotomultiplicador, modelo FW-130 de I.T.T., con el fotocátodo en forma de rendija, siendo su superficie fotosensible de tipo S-20 ((Cs)Na₂KS). Para amplificar, filtrar y cuantificar la señal, se emplea un sistema contador de fotones altamente sensible. La tensión habitual de trabajo de este tubo es de 1500 voltios. La corriente negra del fotomultiplicador en estas condiciones

es del orden de 170 cuentas por segundo a temperatura ambiente. Para disminuir la contribución a la misma proveniente de los electrones de origen térmico, se emplea un refrigerador termoeléctrico, que con un caudal de agua de 0,7 litros/minuto mantiene la temperatura del fotomultiplicador a -25°C . La corriente negra en estas condiciones queda reducida a unas 3 cuentas por segundo, mejorando sustancialmente la relación señal/ruido.

11.3. Factores que afectan a la medida cuantitativa de intensidades Raman.

El desarrollo de la constante de proporcionalidad de la expresión {40}, relativa a la intensidad de una banda Raman asociada a un fonón en un monocristal conduce a

$$I_{obs}[a(bc)d] = C I_0 \frac{(\nu_0 \pm \nu)^4}{\nu} \frac{\sigma(\nu)}{N_d} \frac{R(\nu)}{N_d} g[\vec{e}_i(b)\alpha' \vec{e}_{obs}(c)]^2; \{42\}$$

donde el signo menos se refiere a transiciones Stokes y el más a las antistokes. En esta expresión C es una constante numérica, I_0 la intensidad de la radiación incidente que es proporcional al cuadrado del campo eléctrico \vec{E}_0 , ν_0 es el número de ondas de la radiación excitatriz y ν el número de ondas del fonón Raman correspondiente; $\sigma(\nu)$ es una función relativa a la sensibilidad espectral y $R(\nu)$ es la función de anchura de rendija espectral. N_d es el factor de población según la distribución estadística de Maxwell-Boltzmann y g la degeneración de la especie de simetría a que pertenece el fonón. Con más detalle se describen, a continuación, algunos de los factores que afectan la intensidad observada.

a) Determinación de la temperatura y factores de población.

Para el espectro Raman de primer orden, el factor de población N_d está dado (34) por las relaciones siguientes:

$$\text{Transiciones Stokes, } N_{sd} = (1 - e^{-h\nu/KT})^{-1} \quad \{43\}$$

$$\text{Transiciones antistokes, } N_{ad} = (e^{h\nu/KT} - 1)^{-1}, \quad \{44\}$$

siendo T la temperatura absoluta en la zona de scattering, k la constante de Boltzmann y h la constante de Planck. De aquí se deduce la siguiente relación de intensidades Stokes/antistokes para una banda Raman dada:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{antistokes}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0 + \nu} \right)^4 \exp(h\nu/KT), \quad \{45\}$$

con lo que a partir de la medida experimental de dicha relación, se puede determinar cual es la verdadera temperatura en la zona de scattering. Esto es importante en algunos casos, debido a que el laser concentra una elevada energía en una pequeña porción de muestra, pudiendo por lo tanto provocar calentamientos locales que afectan al valor de la intensidad observada. Teniendo en cuenta que en condiciones favorables, se puede llegar a observar fonones con números de onda de unos 10 cm^{-1} , cuya intensidad observada es extremadamente sensible a la temperatura (relaciones {43} y {44}), el conocimiento exacto de la misma es de especial importancia.

b) Determinación de las condiciones de polarización.

La radiación emitida por los láseres de gas utilizados en espectroscopía Raman es plano polarizada. Para girar el

plano de polarización y, por lo tanto, fijar el vector \vec{e}_i , se emplea el rotador de polarización, que consiste en una lámina semionda colocada sobre un montaje óptico con escala para lectura de ángulos, que se suele colocar a la salida del laser.

Cuando se dispone de un laser con posibilidad de emisión a diferentes longitudes de onda, es más conveniente el empleo de un rotador de polarización de banda ancha, es decir, válido para un amplio intervalo espectral sin necesidad de cambiar los componentes ópticos. El empleado en nuestra instalación es de la firma Spectra Physics, modelo 310-21, que cubre el intervalo de 4000 a 7000 Å, presentando una transmitancia superior al 98 % y un coeficiente de extinción de 10^3 , es decir, que la relación entre la potencia polarizada en el ángulo deseado y la polarizada a 90° de dicho ángulo es de ese orden de magnitud (suponiendo polarización incidente totalmente lineal).

Para la determinación del vector \vec{e}_{obs} se emplea un analizador, asimismo con escala para lectura de ángulos. Suele ser una lámina de polaroid y se coloca entre la lente de colección y la rendija de entrada del espectrómetro. El analizador actualmente empleado en nuestra instalación y que tras diversas pruebas es el que consideramos más adecuado, consiste de un filtro polarizador de la casa Nikon, compuesto de una película de polaroid situada entre dos vidrios planos.

Por último, dado que la reflectividad de las redes del espectrómetro varía con el estado de polarización de la luz observada, es conveniente colocar un compensador de polariza-

ción ("scrambler") entre el analizador y la rendija del monocromador, con objeto de que el monocromador perciba siempre luz natural. El "scrambler" es una doble cuña de cuarzo, u otro material birrefringente, que transforma en luz polarizada circularmente la luz que le llega linealmente polarizada, independientemente de cual sea el ángulo de polarización.

c) Factores que dependen de la frecuencia; $\sigma(\nu)$, $R(\nu)$.

Para poder comparar entre sí, de un modo cuantitativo las intensidades observadas de las bandas Raman, es necesario efectuar una serie de correcciones debidas a la diferente respuesta espectral de ciertos elementos ópticos (redes de difracción), óptico-electrónicos (fotocátodo del sistema detector) y mecánicos (rendija) de la instalación.

Dado que no se puede calibrar por separado la sensibilidad del detector y la reflectividad de las redes, es necesario efectuar un calibrado de la respuesta instrumental global en todo el intervalo espectral en el que se realicen medidas de intensidades, obteniendo así la función de sensibilidad espectral $\sigma(\nu)$. El método de calibrado que habitualmente se emplea, consiste en obtener la respuesta espectral a una lámpara de emisión continua, cuya curva de irradiancia espectral $E(\lambda)$ ha sido previamente calibrada frente a una lámpara patrón para cada longitud de onda (en idénticas condiciones de intensidad y voltaje). La relación entre las intensidades observadas a cada longitud de onda y las de la tabla de calibrado de la lámpara proporcionan la función $\sigma(\nu)$. Aparte

de utilizar ampliamente este método, nosotros hemos propuesto un nuevo procedimiento de calibrado (36), consistente en la comparación de la relación Stokes/antistokes teórica frente a la observada para varias bandas de gases medidas con diferentes líneas excitatrices.

Si se designan por σ_{Stokes} y σ_{antist} a las sensibilidades absolutas del espectrómetro a los números de ondas $\nu_0 - \nu$ y $\nu_0 + \nu$, el cociente $\sigma_{Stokes}/\sigma_{antist}$ representa la sensibilidad espectral relativa entre dichos números de ondas, cumpliéndose la relación

$$(I_{Stokes}/I_{antist})_{obs.} = (I_{Stokes}/I_{antist})_{verdadera} (\sigma_{Stokes}/\sigma_{antist}). \quad \{46\}$$

Con un número suficientemente grande de medidas de la relación $(I_{Stokes}/I_{antist})_{observada}$ en la zona espectral que se desee calibrar, se podrán ajustar a una serie de puntos experimentales los coeficientes de un polinomio que represente la sensibilidad espectral relativa.

Desde el punto de vista experimental se plantea el problema de requerirse un conocimiento exacto de la temperatura de la muestra en la traza del laser y de la seguridad de que la misma se encuentra en equilibrio térmico. Para obviar esta dificultad se ha empleado una muestra gaseosa (hidrógeno) para la realización del calibrado. Si se trabaja con potencias bajas del laser en muestras de este tipo que estén libres de impurezas tales como polvo* o sustancias absorbentes, que

* Las partículas de polvo se pueden eliminar mediante el empleo de un filtro bacteriológico (37).

puedan provocar calentamientos locales, se puede verificar experimentalmente que no hay calentamiento en la zona de focalización del laser. Esta comprobación se efectúa midiendo la relación de intensidades Stokes/antistokes (ecuación {45}) a diferentes potencias del laser, comprobando la invariancia (o no invariancia) de la relación ($I_{Stokes}/I_{antistokes}$) observada, que a una temperatura dada, es constante en equilibrio térmico para cada transición espectral. La principal ventaja de este procedimiento, radica en que el calibrado se efectúa exactamente bajo las mismas condiciones ópticas con que se registra el espectro Raman, siendo independiente de factores externos.

El procedimiento descrito es sencillo de aplicar desde la reciente comercialización de los láseres sintonizables, ya que con las bandas de rotación pura de un gas, se puede calibrar un amplio intervalo espectral. Desgraciadamente, nosotros solo disponemos del laser continuo de argon, anteriormente mencionado (11.2), por lo que solo se ha podido efectuar el calibrado en una limitada zona de frecuencias.

Finalmente otro factor dependiente de la frecuencia es la anchura de rendija espectral, que debería permanecer constante en número de ondas (cm^{-1}) durante el registro del espectro. Esto implicaría estar variando continuamente la rendija mecánica con la longitud de onda, o bien transformar la rendija mecánica en su equivalente rendija espectral, a través de la llamada función de rendija, que es característica de cada espectrómetro y que para el nuestro cumple la siguiente expresión:

$$R(\nu) = \Delta X (-\nu^2/F) (d^2 - \frac{1}{4\nu^2})^{\frac{1}{2}}, \quad \{47\}$$

donde:

$R(\nu)$, rendija espectral en cm^{-1}

ν , número de ondas (cm^{-1})

ΔX , rendija mecánica (cm)

F , longitud focal del doble monocromador (cm)

d , espaciado de las líneas de la red de difracción.

En nuestro monocromador $d = (1/11800)$ cm.

Es necesario pues, tabular esta función de rendija $R(\nu)$ en todo el intervalo espectral en que se vayan a efectuar medidas cuantitativas de intensidad. En el Apéndice I se dan tabuladas las funciones $R(\nu)$ y $\sigma(\nu)$ obtenidas para nuestra instalación.

11.4. Preparación y colocación de muestras.

Aunque la obtención de monocristales queda fuera del marco del presente trabajo, conviene mencionar, como guía, el tratado de Buckley (38) sobre las diferentes técnicas de cristalización. El tamaño y calidad óptica de los cristales cuyo estudio se aborda por espectroscopía Raman dependen de la precisión que requieran las medidas a efectuar. Para medidas cuantitativas de las componentes del tensor Raman, la calidad de los cristales ha de ser óptima, no pudiendo utilizarse los mismos tal y como se han obtenido, siendo necesario una preparación previa, cuyo primer paso es la identificación de caras y ejes principales. Esto, en general, es simple y usualmente basta con un estudio morfológico que incluya la

medida goniométrica de los ángulos entre las diferentes caras, dado que estas están inclinadas unas respecto de otras a ángulos determinados para cada sustancia. Resulta muy útil a este respecto la obra ya clásica de Groth (39). De todos modos es conveniente confirmar este estudio morfológico mediante la difracción de Rayos X.

La preparación de las muestras incluye posteriormente el corte de los cristales según direcciones adecuadas en función de su simetría, así como el pulido de sus caras. El corte se efectúa habitualmente mediante una sierra de hilo de wolframio (por ejemplo, filamento Osram para lámparas) manteniendo fija la muestra con un poco de masilla plástica o cera. El hilo se lubrifica en un baño de aceite, donde se encuentra en suspensión esmeril finamente dividido. La impregnación del mismo en el hilo contribuye a la eficacia del corte. Para aquellos cristales que sean solubles en agua, el corte puede efectuarse con un simple hilo de seda o nylon humedecido, si bien el corte así obtenido es de peor calidad, por la tendencia a desplazarse lateralmente siguiendo planos cristalográficos preferentes. La forma de paralelepípedo recto suele ser la más adecuada para las muestras, aunque para determinados estudios es conveniente la forma cilíndrica.

Para un conocimiento exacto del ángulo de scattering se puede montar la muestra sobre un goniómetro, aunque el ángulo de noventa grados es el más comúnmente utilizado para obtener información acerca de las diferentes componentes del

tensor Raman. La distribución más generalmente empleada, consiste en (Figura 9) iluminar la muestra desde abajo y observar la radiación Raman horizontalmente. Cuando la muestra sea un intenso absorbente o sus caras no estén bien pulidas, la geometría de 180° es más apropiada.

Para mejorar la relación señal/ruido en cristales de mala calidad óptica se pueden montar en una cubeta sumergidos en un líquido de índice de refracción lo más próximo posible al del cristal.

En cuanto al valor óptimo del ángulo sólido de colección, hay que tener en cuenta que, si la radiación Raman dispersada se colecta sobre un ángulo sólido grande, la relación señal/ruido es máxima, pero por otra parte, medidas precisas de las componentes del tensor Raman, requieren un ángulo sólido pequeño (menor de diez grados) para evitar que se mezclen fonones de distinta simetría. En la práctica hay que buscar un compromiso entre las dos situaciones incorporando un diafragma al sistema para mejorar la precisión de las medidas de polarización.

Si se dispone de cristales grandes y de buena calidad óptica, puede presentar ventajas hacer que el rayo laser viaje muchas veces a través de la muestra, mediante un sistema de reflexión múltiple, para así aumentar la relación señal/ruido. Cuando no sea posible crecer monocristales de dimensiones adecuadas (unos 7 mm de lado después de cortado y pulido), se pueden emplear microcristales. En tales casos es necesario emplear lentes de alta apertura en el sistema de colección óptica

del espectrómetro.

En cuanto a la obtención de espectros Raman de cristales a altas o bajas temperaturas, es fácilmente abordable desde la generalización del laser, ya que se pueden utilizar hornos o criostatos respectivamente, con una ventana que permita penetrar el rayo incidente en la muestra y otra ventana lateral para observar la radiación Raman según la geometría que se desee (90° , 180° , etc.).

11.5. Muestras policristalinas.

Al trabajar con muestras policristalinas, hay que tener en cuenta que por estar sus partículas finamente divididas, estas despolarizan totalmente la radiación que dispersan, perdiéndose así la información relativa a los elementos individuales del tensor Raman y obteniéndose por tanto un espectro promedio de todas las orientaciones. Por esta razón se prescindiría del analizador en estos casos. Con todo, se han realizado intentos de medida de grados de polarización en muestras policristalinas sumergidas en líquidos de igual índice de refracción, si bien, con resultados poco útiles.

En cuanto a la colocación de estas muestras en la traza del laser, puede hacerse directamente si no se descomponen, o pueden prepararse pastillas de las mismas, bien solas, bien con algún haluro alcalino al igual que en el caso de la espectroscopía infrarroja. Asimismo, pueden emplearse tubos capilares o células de vacío. Nosotros hemos empleado una célula rotatoria, lo que hace más difícil el calentamiento de la muestra (40).

La aparición de líneas de plasma del gas del laser en el espectro de estas muestras pulverulentas es un problema usual, debido a las múltiples reflexiones y refracciones que tienen lugar en las mismas y que originan mucha luz difusa. Para obviarlo es necesario hacer pasar el rayo laser (previamente a la muestra) a través de un filtro muy monocromático. A pesar de ello, si se trabaja en condiciones de alta sensibilidad, no siempre se consigue eliminar totalmente dichas líneas, por lo que es conveniente disponer de una tabla de frecuencias e intensidades relativas de las mismas (41). En caso de duda por la aparición de una línea no tabulada, conviene registrar el espectro con dos líneas excitatrices diferentes del laser. Para líneas de baja frecuencia (500 cm^{-1}) es útil registrar a estos efectos las dos componentes Stokes y antistokes, ya que las líneas del plasma no aparecen simétricas respecto de la línea Rayleigh.

CAPITULO III

EXPRESION DE LA INTENSIDAD RAMAN EN MUESTRAS POLICRISTALINAS

Uno de los problemas principales con que se tropieza cuando se intenta el cálculo de intensidades Raman en muestras policristalinas, es que no existe en la bibliografía una fórmula aceptada que relacione la intensidad observada de una banda Raman con los invariantes traza y anisotropía del tensor Raman correspondiente. En el caso de gases y líquidos, para excitación con luz polarizada linealmente y observación simultánea a 90° de las componentes $I_{//}$ e I_{\perp} , tal fórmula es

$$I(Q_\ell) \propto (45\bar{\alpha}_\ell'^2 + 7\gamma_\ell'^2) \quad , \quad \{48\}$$

donde $3\bar{\alpha}_\ell'$ y γ_ℓ' son, respectivamente, los invariantes traza y anisotropía del tensor Raman correspondiente al modo normal Q_ℓ . Sus expresiones en función de los elementos individuales del tensor son:

$$3\bar{\alpha}_\ell' = (\alpha_{XX}' + \alpha_{YY}' + \alpha_{ZZ}') \quad \{49\}$$

$$\gamma_\ell'^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{XX}' - \alpha_{YY}')^2 + (\alpha_{YY}' - \alpha_{ZZ}')^2 + (\alpha_{ZZ}' - \alpha_{XX}')^2 + 6(\alpha_{XY}'^2 + \alpha_{YZ}'^2 + \alpha_{XZ}'^2) \right]_\ell \quad \{50\}$$

Para muestras policristalinas esta relación es

$$I(Q_\ell) \propto (45\bar{\alpha}_\ell'^2 + \lambda\gamma_\ell'^2) \quad . \quad \{51\}$$

Algunos autores han sugerido el valor $\lambda=10$ (42,43), sin que nunca se haya demostrado empíricamente este supuesto en forma convincente, mientras que otros han utilizado el valor $\lambda=13$ (44), que como se demuestra en la presente Memoria es erróneo.

En el epígrafe 1.7 se da la expresión de la intensidad Raman observada en un monocristal. Cuando se trata de una muestra policristalina, cuyas partículas estén finamente divididas, se pierde la información acerca del estado de polarización de los fotones incidente y observado debido a las múltiples reflexiones y refracciones que tienen lugar en los microcristales de la misma, que están orientados al azar. Por las mismas razones se pierde la información concerniente a la dirección de propagación de la radiación del laser en el interior de la muestra. La expresión {40} se transformaría pues en la siguiente:

$$I(Q_L)_{policrist} \propto \overline{\left| (1,1,1) \alpha_L^i \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2}, \quad \{52\}$$

donde los vectores $\vec{e}_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ y $\vec{e}_{obs} = (1,1,1)$ reflejan la indiscernibilidad de las tres direcciones del espacio y, por tanto, la pérdida de información.

Desarrollando esta expresión

$$I(Q_L)_{policrist} \propto \overline{\left| (1,1,1) \begin{pmatrix} \alpha_{XX}^i & \alpha_{XY}^i & \alpha_{XZ}^i \\ \alpha_{YX}^i & \alpha_{YY}^i & \alpha_{YZ}^i \\ \alpha_{ZX}^i & \alpha_{ZY}^i & \alpha_{ZZ}^i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2}, \quad \{53\}$$

o bien

$$I(Q_L)_{policrist} \propto \overline{|\alpha_{XX}^i + \alpha_{YY}^i + \alpha_{ZZ}^i + \alpha_{XY}^i + \alpha_{YX}^i + \alpha_{XZ}^i + \alpha_{ZX}^i + \alpha_{YZ}^i + \alpha_{ZY}^i|^2}. \quad \{54\}$$

Elevando al cuadrado y efectuando la promediación sobre los cosenos directores en todas las direcciones del espacio y teniendo en cuenta las siguientes propiedades (24,25):

$$\overline{\alpha_{XX}^{12}} = \overline{\alpha_{YY}^{12}} = \overline{\alpha_{ZZ}^{12}} = \overline{\alpha_{ii}^{12}} = \frac{1}{45} (45\bar{\alpha}^{12} + 4\gamma^{12}) \quad \{55\}$$

$$\overline{\alpha_{XY}^{12}} = \overline{\alpha_{YX}^{12}} = \overline{\alpha_{XZ}^{12}} = \overline{\alpha_{ZX}^{12}} = \overline{\alpha_{YZ}^{12}} = \overline{\alpha_{ZY}^{12}} = \overline{\alpha_{ij}^{12}} = \frac{3}{45} \gamma^{12}, \quad i \neq j \quad \{56\}$$

$$\overline{\alpha_{ij}^{12} \alpha_{lm}^{12}} = 0, \quad l \neq i, \quad \{57\}$$

la expresión {52} se transforma en

$$I(Q_l)_{\text{policrist}} \propto (3\overline{\alpha_{ii}^{12}} + 6\overline{\alpha_{ij}^{12}}) \quad \{58\}$$

Sustituyendo los valores de las ecuaciones {55} y {56} se obtiene, de acuerdo con las predicciones (42):

$$I(Q_l)_{\text{policrist}} \propto (45\overline{\alpha_l^{12}} + 10\gamma_l^{12}) \quad \{59\}$$

teniendo en cuenta la definición de los invariantes $\bar{\alpha}^1$ y γ^{12} , ecuaciones {49} y {50}, la expresión final para la intensidad observada en una muestra policristalina en función de los elementos individuales del tensor Raman es:

$$(45\bar{\alpha}_l^{12} + 10\gamma_l^{12}) = (15(\alpha_{XX}^{12} + \alpha_{YY}^{12} + \alpha_{ZZ}^{12}) + 30(\alpha_{XY}^{12} + \alpha_{XZ}^{12} + \alpha_{YZ}^{12})) \quad \{60\}$$

Con objeto de comprobar experimentalmente la ecuación {60} se han medido las intensidades relativas de los modos internos de una serie de sulfatos, tanto en estado de polvo policristalino como en estado de monocristal. En este último caso y a partir de la colección de monocristales citada en la Introducción, se determinaron los elementos individuales del tensor Raman al cuadrado, construyéndose a través de los mismos, el término de la derecha de la ecuación {60}. Dado que los monocristales utilizados presentan todos simetría ortorrómbica, los modos activos en el espectro Raman pertene-

cen a las especies de simetría A_g , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} , siendo sus tensores Raman correspondientes de la forma expresada en la Tabla 13.

Por otra parte, mediante las medidas efectuadas en muestras policristalinas, se obtuvo el término de la izquierda de la ecuación {60}.

Los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente (300°K), utilizando la línea a 4880 \AA del laser de Ar^+ , con una potencia del orden de 300 mW . La anchura de rendija espectral utilizada fue de 2 cm^{-1} , bastante inferior a la anchura media de las bandas a temperatura ambiente. Para asegurar orientación totalmente al azar las medidas de las muestras policristalinas fueron hechas en célula rotatoria (40). Las intensidades se obtuvieron por integración del área de las bandas registradas en el espectro y aplicando las correcciones instrumentales descritas en el epígrafe 11.3.

Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla 15, donde S_1 y S_2 simbolizan los coeficientes de scattering de la muestra policristalina y monocristal respectivamente (miembros izquierdo y derecho de la ecuación {60}). El intervalo de integración utilizado se indica por $\Delta \text{ cm}^{-1}$. Los coeficientes de scattering fueron normalizados tomando el valor 100 para el modo ν_1 y refiriendo los modos ν_2 , ν_3 y ν_4 a él.

De los resultados resumidos en la Tabla 15 se infiere, como comprobación experimental de la ecuación {59}, la siguiente expresión:

$$I(Q_L)_{\text{policrist}} \propto (45\bar{\alpha}_L'^2 + (10,02 \pm 1,0)\gamma_L'^2) \quad , \quad \{61\}$$

donde el error experimental es la desviación cuadrática media correspondiente a los veintiún conjuntos de medidas obtenidos. Esta desviación se puede atribuir en principio a errores provenientes del tallado o colocación de los cristales en el portamuestras, así como al introducido por el ángulo sólido de observación, que en este caso fue $f:1/5,6$.

Conviene señalar, que como muestra la expresión {60}, la intensidad Raman observada en una muestra policristalina no es la suma de los espectros de las diferentes especies de simetría del grupo factor del cristal, ya que los elementos no diagonales aparecen con el factor 2.

TABLA 15

**Coefficientes de scattering relativos
de los modos internos activos en Raman**

	$\Delta \text{ cm}^{-1}(\text{a})$	$S_1(\text{b})$	$S_2(\text{c})$
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$	ν_1 (980-1000)	100	100
	ν_2 (440- 480)	8,3	8,8
	ν_3 (1090-1165)	40,2	34,5
	ν_4 (610- 660)	15,5	13,7
K_2SO_4	ν_1 (970- 995)	100	100
	ν_2 (440- 470)	9,3	8,9
	ν_3 (1080-1175)	36,9	35,6
	ν_4 (610- 640)	15,7	18,3
Rb_2SO_4	ν_1 (960- 990)	100	100
	ν_2 (435- 460)	9,0	8,1
	ν_3 (1070-1105)	30,7	31,0
	ν_4 (600- 635)	14,2	13,1
Cs_2SO_4	ν_1 (955- 980)	100	100
	ν_2 (430- 460)	8,5	7,3
	ν_3 (1065-1100)	27,3	24,6
	ν_4 (600- 630)	12,6	11,4
Tl_2SO_4	ν_1 (940- 980)	100	100
	ν_2 (420- 440)	6,8	7,6
	ν_3 (1060-1115)	18,6	16,7
	ν_4 (585- 625)	3,1	3,4
SrSO_4	ν_1 (990-1115)	100	100
	ν_2 (445- 475)	15,4	17,0
	ν_3 (1085-1190)	25,1	23,1
	ν_4 (615- 650)	11,1	12,4
BaSO_4	ν_1 (975-1005)	100	100
	ν_2 (445- 470)	18,0	20,6
	ν_3 (1075-1180)	22,5	24,0
	ν_4 (610- 655)	11,4	11,1

a intervalo de integración.

b $S_1 \propto (45\alpha_{\ell}^2 + \lambda\gamma_{\ell}^2)g$ medido en muestra policristalina (dimensiones L^4M^{-1}).

c $S_2 \propto (15(\alpha_{XX}^2 + \alpha_{YY}^2 + \alpha_{ZZ}^2) + 30(\alpha_{XY}^2 + \alpha_{XZ}^2 + \alpha_{YZ}^2))_{\ell}g$ obtenido mediante las medidas realizadas en monocristal (dimensiones L^4M^{-1}).

CAPITULO IV

APLICACION DE LA TEORIA DE POLARIZABILIDADES DE ENLACE AL ESTADO CRISTALINO

IV.1. Introducción y fundamentos teóricos.

El cálculo de constantes de fuerza ha sido -y es aún- uno de los temas de la espectroscopía molecular más tratados durante las últimas décadas, en que el número de trabajos publicados puede contarse por millares. En dichos cálculos la fuente principal de información experimental la han constituido las frecuencias de las bandas medidas en los espectros Raman e infrarrojo y sólo en muy raras ocasiones se han empleado datos experimentales de intensidades Raman (46-48). Estas medidas de intensidad fueron efectuadas en estado líquido o en monocristal, no habiéndose nunca abordado la determinación de constantes de fuerza a partir de la medida de intensidades en muestras policristalinas, a pesar de que por razones prácticas son estas intensidades las más asequibles.

En el presente capítulo se exponen los resultados experimentales obtenidos -intensidades Raman- en muestras de este último tipo y se describen los procedimientos empleados para la obtención de constantes de fuerza a partir de ellos, en base a la teoría de polarizabilidades de enlace. Este procedimiento, consideramos que puede ser de interés práctico, especialmente para sustancias muy insolubles o que interaccionen fuertemente con sus disolventes. Conviene destacar, por otra parte, que en el estado actual de la espectroscopía Raman, la medida de intensidades en muestras policristalinas no

plantea ninguna dificultad experimental seria.

La intensidad Raman habitualmente se expresa como una función de los invariantes anisotropía y cuadrado de la traza del tensor derivada de la polarizabilidad, $\partial\alpha/\partial Q_k$, respecto de las coordenadas normales. Por otra parte, estas derivadas del tensor de polarizabilidad respecto de las coordenadas normales se pueden relacionar con las derivadas respecto de un sistema de coordenadas de simetría según la expresión:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right) = \mathbb{L}^+ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial S_i}\right) \quad , \quad \{62\}$$

en que \mathbb{L} es la matriz de modos normales, definida a través de:

$$S = \mathbb{L} Q \quad , \quad \{63\}$$

S el vector de coordenadas de simetría y Q el vector de coordenadas normales.

Las coordenadas de simetría están a su vez relacionadas con las coordenadas internas de la molécula (tales como tensiones, flexiones y torsiones de enlace) a través de la matriz U

$$S = U q \quad . \quad \{64\}$$

Es posible, por tanto, expresar el tensor Raman (o sus invariantes) en términos de derivadas de polarizabilidad respecto de las coordenadas internas $\partial\alpha/\partial q_j$. La interpretación física de estas derivadas ha sido acometida en el marco de la teoría de polarizabilidades de enlace, inicialmente propuesta por Wolkenstein (1), posteriormente sistematizada por Long (49,50)

y Sverdlov (51) y recientemente reformulada por Montero y del Río (2).

Esta teoría considera el tensor de polarizabilidad de la molécula como suma de términos asociados con los diferentes electrones de la misma, admitiendo las siguientes hipótesis:

1°) La polarizabilidad molecular se puede expresar como una suma tensorial de las contribuciones de todos los enlaces referidos a un sistema de coordenadas común

$$\alpha_{mol} = \sum_k \alpha_{enlace\ k} \quad \{65\}$$

2°) Las derivadas de la polarizabilidad molecular respecto de las coordenadas de simetría se pueden expresar como una suma tensorial de las derivadas de la polarizabilidad de los diferentes enlaces respecto de las coordenadas internas

$$\frac{\partial \alpha_{mol}}{\partial S} = \sum_k \frac{\partial \alpha_{enlace\ k}}{\partial q_j} \quad \{66\}$$

En la llamada aproximación de orden cero, se introducen aún dos hipótesis adicionales: a) La contribución a la polarizabilidad debida a los electrones que intervienen en un determinado enlace, sólo es afectada por las vibraciones que producen tensiones en ese enlace. b) Las vibraciones de flexión no alteran la magnitud de la contribución debida a cada electrón, si bien modifican la polarizabilidad global debido a los términos angulares que intervienen en la adición tensorial. Esta aproximación es pues, equivalente a considerar que los diferentes enlaces no interaccionan entre sí.

Según la teoría, a todo enlace covalente entre dos átomos, considerado aislado e ignorando interacciones con los demás, se le puede asignar un tensor de polarizabilidad de la forma (52):

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha & & \\ & \beta & \\ & & \gamma \end{pmatrix} . \quad \{67\}$$

Si el enlace es simple y el tensor se refiere a un sistema cartesiano con el eje z a lo largo del mismo, este tensor adopta la forma:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_p & & \\ & \alpha_p & \\ & & \alpha_\ell \end{pmatrix} , \quad \{68\}$$

donde p se refiere a las componentes de la polarizabilidad perpendiculares a la dirección del enlace y ℓ a la componente longitudinal.

Con este convenio, las vibraciones de tensión tienen lugar a lo largo del eje z , mientras que las vibraciones de flexión pueden descomponerse en rotaciones del enlace alrededor de los ejes x e y . Las derivadas del tensor de polarizabilidad del enlace respecto de las coordenadas polares θ_x , θ_y y z , asociadas a los desplazamientos que ocurren en las vibraciones mencionadas, son:

$$\alpha'_y = \frac{\partial \alpha}{\partial \theta_x} = \begin{pmatrix} & & \\ & \alpha_\ell - \alpha_p & \\ & & \alpha_\ell - \alpha_p \end{pmatrix}$$

$$\alpha'_x = \frac{\partial \alpha}{\partial \theta_y} = \begin{pmatrix} & \alpha_{\ell} - \alpha_p \\ \alpha_{\ell} - \alpha_p & \end{pmatrix} \quad \{69\}$$

$$\alpha'_z = \frac{\partial \alpha}{\partial z} = \begin{pmatrix} \alpha'_p & & \\ & \alpha'_p & \\ & & \alpha'_\ell \end{pmatrix}$$

Los parámetros electroópticos α_ℓ , α_p , α'_ℓ , α'_p que aparecen en estas expresiones, y que condicionan las intensidades Raman, se relacionan con las derivadas de la polarizabilidad molecular respecto de las coordenadas de simetría (2), a través de

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_\ell} = \sum_k T_k^+ \{ \alpha'_x, \alpha'_y, \alpha'_z \}_k \vec{\xi}_{k\ell} T_k, \quad \{70\}$$

donde la suma se extiende a todos los enlaces de la molécula. T_k es la matriz de cosenos directores entre el sistema $(x,y,z)_k$ del enlace k y el sistema (X,Y,Z) de la molécula; $\vec{\xi}_{k\ell}$ el vector desplazamiento que describe la deformación experimentada por el enlace k en la coordenada de simetría S_ℓ .

La teoría de polarizabilidades de enlace permite por tanto establecer relaciones entre las medidas experimentales de intensidad y grados de despolarización y los parámetros característicos de las propiedades electroópticas de las unidades estructurales que constituyen la molécula, es decir, de los enlaces, planteándose así dos problemas fundamentales:

1°) Problema directo: Cálculo de intensidades y grados de despolarización a partir de parámetros electroópticos conocidos.

2°) Problema inverso: En que a partir de la medida experimental de intensidades y grados de despolarización se procede a la determinación de parámetros electroópticos.

Este último es matemáticamente más complejo, ya que no es un problema lineal, sino que la intensidad observada es proporcional al cuadrado de dichos parámetros, lo que implica ambigüedad de signos y multiplicidad de soluciones. La resolución de ambos problemas requiere habitualmente el conocimiento previo de los elementos de la matriz \mathbb{L} , los cuales según la teoría de vibraciones moleculares (24) se determinan en el proceso de cálculo de la función potencial de vibración.

Sin embargo, un procedimiento alternativo para determinar la matriz \mathbb{L} , puede ser plantear un sistema de ecuaciones a partir de las expresiones que se derivan de la relación de normalización $\mathbb{L} \mathbb{L}^+ = \mathbb{G}$ (donde \mathbb{G} es la matriz de masas de Wilson (24)), junto con alguna relación adicional deducida en el marco de la teoría electroóptica. La determinación de los elementos de la matriz \mathbb{L} por este procedimiento, tiene como interés adicional la posibilidad de calcular constantes de fuerza a través de la expresión (24):

$$\mathbb{F} = (\mathbb{L}^{-1})^+ \Lambda \mathbb{L}^{-1} \quad , \quad \{71\}$$

en que \mathbb{F} es la matriz de constantes de fuerza y Λ una matriz diagonal, cuyos elementos, $\lambda_{\chi} = 4\pi^2 c^2 \nu_{\chi}^2$, son función de los números de onda ν_{χ} (en cm^{-1}).

En la presente Memoria se han obtenido estos elementos de la matriz \mathbb{L} para iones MX_4 y MX_3 (planos) en diversos sul-

fatos, fosfatos, percloratos, nitratos y carbonatos a partir de la medida de las intensidades relativas de sus espectros Raman obtenidos en estado policristalino. Se hace la aproximación de considerar que dichos iones no se perturban excesivamente en el cristal, sino que en principio conservan la simetría tetraédrica (T_d) o trigonal plana (D_{3h}). Mediante los elementos L_{ij} y las frecuencias se obtuvieron posteriormente las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría y de coordenadas internas, calculándose asimismo los parámetros electroópticos del enlace correspondiente.

Conviene señalar por último que para la evaluación de las matrices \mathbb{L} , y por lo tanto de las constantes de fuerza, es irrelevante que las intensidades medidas sean absolutas o relativas.

IV.2. Constantes de fuerza y parámetros electroópticos de iones tetraédricos.

Las moléculas o iones tetraédricos, MX_4 , presentan nueve modos normales de vibración ($3N-6=9$), con la siguiente distribución por especies de simetría del grupo puntual (T_d):

$$\Gamma = A_1 + E + 2F_2, \quad \{72\}$$

existiendo por lo tanto cuatro bandas observables en el espectro Raman. Según Chantry (53), las expresiones que ligán los parámetros electroópticos con los invariantes del tensor Raman para las coordenadas de simetría descritas en la referencia (49), son las siguientes:

Especie A₁(v₁)

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}'_1 &= 2 L_{11} \bar{\alpha}'_{MX} \\ \gamma'_1 &= 0\end{aligned}\quad \{73\}$$

donde $\bar{\alpha}'_{MX} = \frac{1}{3}(\alpha'_l + 2\alpha'_p)$, es la derivada de la polarizabilidad media asociada a un enlace M-X, respecto de su tensión.

Especie E(v₂)

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}'_2 &= 0 \\ \gamma'_2 &= \sqrt{8/3} L_{22} \frac{\gamma_{MX}}{r_{MX}},\end{aligned}\quad \{74\}$$

siendo $\gamma_{MX} = \alpha'_l - \alpha'_p$ la anisotropía del tensor de polarizabilidad asociado a un enlace M-X y r_{MX} la longitud de dicho enlace.

Especie F₂(v₃, v₄)

$$\begin{aligned}\gamma'_3 &= \frac{2}{\sqrt{3}} (L_{33} \gamma'_{MX} + L_{43} \frac{\gamma_{MX}}{r_{MX}}) \\ \gamma'_4 &= \frac{2}{\sqrt{3}} (L_{34} \gamma'_{MX} + L_{44} \frac{\gamma_{MX}}{r_{MX}}),\end{aligned}\quad \{75\}$$

donde $\gamma'_{MX} = \alpha'_l - \alpha'_p$ es la anisotropía del tensor derivado de la polarizabilidad asociada a un enlace M-X respecto de su tensión.

El módulo de estos invariantes $\bar{\alpha}'_1$, γ'_2 , γ'_3 y γ'_4 del tensor Raman se determina a través de las medidas experimentales de intensidades Raman relativas de los modos internos en muestras en estado policristalino y de la expresión

$S = (45\bar{\alpha}'^2 + 10\gamma'^2)g$ (demostrada en el capítulo anterior). Así, para el ión sulfato se hace uso de la relación de datos descrita en la Tabla 15, expresándose en la Tabla 16 los valores obtenidos para $|\bar{\alpha}'|$ y $|\gamma'|$. De igual modo se determinan estos invariantes para el ión perclorato mediante las medidas de intensidad realizadas en muestras policristalinas de $KClO_4$ y

NH_4ClO_4 . Por último se obtienen los valores de $|\bar{\alpha}'|$, $|\gamma'|$ del ión fosfato utilizando las intensidades Raman medidas en una muestra policristalina de Na_3PO_4 . La elección de estas muestras se debe al hecho de que a temperatura ambiente no presentan tendencia a la hidratación ni a la formación de fosfatos ácidos (caso de Na_3PO_4), lo cual implicaría una importante perturbación del campo de fuerzas del ión MX_4 . Los espectros de estas muestras policristalinas de KClO_4 , NH_4ClO_4 y Na_3PO_4 se obtuvieron en las mismas condiciones experimentales que las descritas en el Capítulo III para el caso de los sulfatos, expresándose en la Tabla 17 la distribución de coeficientes relativos de scattering $S(\nu_i)$ medidos y los invariantes $|\bar{\alpha}'|$ y $|\gamma'|$ deducidos. Los valores están normalizados respecto del valor arbitrario 100 para el coeficiente de scattering del modo ν_1 , lo que implica el valor 1,491 para $|\bar{\alpha}'_1|$.

Como se ha mencionado anteriormente, la obtención de la matriz \mathbb{L} es parte sustancial del proceso de cálculo. Para las especies A_1 y E esto es trivial, puesto que los elementos L_{11} y L_{22} se obtienen directamente a partir de la relación de normalización $\mathbb{L} \mathbb{L}^+ = \mathbb{G}$, siendo $L_{11} = M_X^{-\frac{1}{2}}$ y $L_{22} = \sqrt{3} M_X^{-\frac{1}{2}}$. Para la especie F_2 , dado que existe un grado de libertad más, dicha relación conduce a un sistema de tres ecuaciones con cuatro incógnitas:

$$L_{33}^2 + L_{34}^2 = G_{33} = \mu_X + \frac{4}{3} \mu_M \quad \{76\}$$

$$L_{43}^2 + L_{44}^2 = G_{44} = \frac{16}{3} \mu_M + 2\mu_X \quad \{77\}$$

$$L_{33} L_{43} + L_{34} L_{44} = G_{34} = -\frac{8}{3} \mu_M, \quad \{78\}$$

TABLA 16

Valores relativos de los invariantes del tensor Raman (dimensionalmente L^2M^{-1}) medidos para el ión sulfato en diversas muestras policristalinas (a)

		$\nu_1(b)$	ν_2	ν_3	ν_4
$\nu(SO_4^{2-})(cm^{-1})$ (disolución)		981	451	1104	613
degeneración		1	2	3	3
Na_2SO_4	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,646	1,160	0,719
K_2SO_4	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,685	1,109	0,723
Rb_2SO_4	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,673	1,012	0,688
Cs_2SO_4	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,652	0,954	0,648
$(NH_4)_2SO_4$	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,714	0,926	0,653
Tl_2SO_4	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,583	0,787	0,320
$SrSO_4$	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,877	0,915	0,608
$BaSO_4$	$ \bar{\alpha}' $	1,491	0	0	0
	$ \gamma' $	0	0,949	0,866	0,616

a En todos los casos el signo está indeterminado puesto que de la teoría sólo se puede deducir $\bar{\alpha}'^2$ y γ'^2 , por ese motivo se da el módulo de los invariantes.

b El valor 1,491 se deriva de haber normalizado el coeficiente de scattering del modo Q_1 , $S(\nu_1)=100$.

TABLA 17

Valores experimentales de los coeficientes de scattering relativos de modos internos e invariantes del tensor Raman correspondientes obtenidos en muestras policristalinas.

	$\Delta(\text{cm}^{-1})$ (a)	S (b)	g (c)	$ \bar{\alpha}' $ (d)	$ \gamma' $ (d)
KClO ₄	ν_1 (910- 960)	100	1	1,491	0
	ν_2 (430- 480)	16,7	2	0	0,914
	ν_3 (1030-1180)	35,0	3	0	1,080
	ν_4 (610- 670)	20,7	3	0	0,831
(NH ₄)ClO ₄	ν_1 (870- 970)	100	1	1,491	0
	ν_2 (420- 510)	15,6	2	0	0,883
	ν_3 (1010-1230)	34,2	3	0	1,068
	ν_4 (590- 660)	16,3	3	0	0,737
Na ₃ PO ₄	ν_1 (900- 990)	100	1	1,491	0
	ν_2 (350- 460)	7,3	2	0	0,605
	ν_3 (965-1200)	43,2	3	0	1,201
	ν_4 (540- 640)	16,6	3	0	0,648

a Intervalo de integración.

b Coeficiente de scattering, $S = (45 \bar{\alpha}'^2 + 10 \gamma'^2)$ g (dimensionalmente $L^4 M^{-1}$).

c Degeneración de la especie de simetría.

d Invariante del tensor Raman (módulo), (dimensionalmente $L^2 M^{-\frac{1}{2}}$).

a través de las expresiones {74} y {75} se puede establecer una ecuación más por eliminación de γ_{MX}^I y γ_{MX} , obteniéndose:

$$L_{33} \gamma_4^I - L_{34} \gamma_3^I = \gamma_2^I [(\mu_X + 4\mu_M)/3]^{\frac{1}{2}} . \quad \{79\}$$

De este modo se pueden calcular estos cuatro elementos L_{ij} mediante las anisotropías γ_2^I , γ_3^I y γ_4^I , determinadas por medidas experimentales de intensidad Raman. La resolución de este sistema conduce a 16 conjuntos de elementos L_{ij} , que en realidad se reducen a cuatro con ambigüedad de signos en las columnas de la matriz \mathbb{L} . Dicha ambigüedad se corresponde con un cambio de fase de 180° en las coordenadas normales.

En la Tabla 18 se expresan las cuatro series de elementos \mathbb{L}_{F_2} así determinados para el K_2SO_4 y el $SrSO_4$. Como se discute más adelante, las soluciones w_3 y w_4 parecen menos adecuadas y por ello se omiten en las tablas sucesivas. En cuanto a las soluciones w_1 y w_2 en principio no es posible elegir una como mejor que la otra, por ello en la Tabla 19 se muestran ambas soluciones w_1 y w_2 para los iones MX_4 de los diferentes compuestos en los que se obtuvieron medidas experimentales de intensidad.

TABLA 18

Elementos de la matriz \mathbb{L} ($10^{-12} \times L_{ij}$ [$g^{-\frac{1}{2}}$]) correspondientes a las cuatro soluciones posibles de la especie de simetría F_2 del ión sulfato, deducidos a través de intensidades Raman medidas en muestras policristalinas.

	L_{33}	L_{34}	L_{43}	L_{44}	
K_2SO_4	0,247	0,041	-0,258	0,330	w_1
	0,247	0,041	-0,137	-0,396	w_2
	-0,137	0,209	0,417	0,034	w_3
	-0,137	0,209	0,198	-0,369	w_4
$SrSO_4$	0,249	0,020	-0,230	0,350	w_1
	0,249	0,020	-0,170	-0,383	w_2
	-0,078	-0,238	0,412	0,075	w_3
	0,078	0,238	0,287	-0,305	w_4

TABLA 19

Elementos de la matriz L ($10^{-12} \times L_{ij}$ [$g^{-1/2}$]) de la especie de simetría F_2 , deducidos a través de intensidades Raman medidas en muestras policristalinas.

		L_{33}	L_{34}	L_{43}	L_{44}	
Ión sulfato	Na_2SO_4	0,246	0,045	-0,263	0,326	w_1
		0,246	-0,045	-0,131	0,398	w_2
	K_2SO_4	0,247	0,041	-0,258	0,330	w_1
		0,247	-0,041	-0,137	0,396	w_2
	Rb_2SO_4	0,247	0,039	-0,255	0,332	w_1
		0,247	-0,039	-0,141	0,395	w_2
	Cs_2SO_4	0,247	0,036	-0,252	0,335	w_1
		0,247	-0,036	-0,145	0,393	w_2
	$(NH_4)_2SO_4$	0,249	0,026	-0,237	0,345	w_1
		0,249	-0,026	-0,161	0,387	w_2
	Tl_2SO_4	0,246	0,044	-0,261	0,327	w_1
		0,246	-0,044	-0,133	0,397	w_2
	$SrSO_4$	0,249	0,020	-0,230	0,350	w_1
		0,249	-0,020	-0,170	0,383	w_2
	$BaSO_4$	0,247	0,037	-0,252	0,335	w_1
		0,247	-0,037	-0,145	0,393	w_2
	(Cs_2SO_4) Disolución	0,250	0,007	-0,211	0,362	w_1
		0,250	-0,007	-0,189	0,374	w_2
Ión perclorato	$KClO_4$	0,244	0,029	-0,226	0,339	w_1
		0,244	-0,029	-0,140	0,382	w_2
	$(NH_4)ClO_4$	0,245	0,014	-0,205	0,352	w_1
		0,245	-0,014	-0,163	0,373	w_2
Ión fosfato	Na_3PO_4	0,250	0,036	-0,256	0,337	w_1
		0,250	-0,036	-0,151	0,395	w_2

Para la determinación de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría, la relación {71} conduce a las siguientes expresiones

$$\text{Especie } A_1 \quad F_{11} = \lambda_1 / G_{11} = (L_{11}^{-1})^2 \lambda_1 \quad . \quad \{80\}$$

$$\text{Especie } E \quad F_{22} = \lambda_2 / G_{22} = (L_{22}^{-1})^2 \lambda_2 \quad . \quad \{81\}$$

$$\begin{aligned} \text{Especie } F_2 \quad F_{33} &= (L_{33}^{-1})^2 \lambda_3 + (L_{43}^{-1})^2 \lambda_4 \quad , \\ F_{44} &= (L_{34}^{-1})^2 \lambda_3 + (L_{44}^{-1})^2 \lambda_4 \quad , \\ F_{34} &= (L_{33}^{-1})(L_{34}^{-1}) \lambda_3 + (L_{43}^{-1})(L_{44}^{-1}) \lambda_4 \quad , \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} F_{33} \\ F_{44} \\ F_{34} \end{aligned}} \right\} \quad \{82\}$$

en que L_{ij}^{-1} es el elemento ij de la matriz L^{-1} .

Las constantes de fuerza correspondientes a las cuatro soluciones de los elementos de la matriz L del K_2SO_4 (Tabla 18) se muestran en la Tabla 20. Las constantes correspondientes a las soluciones w_3 y w_4 no concuerdan con las existentes en

TABLA 20

Constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría calculadas para el ión sulfato del K_2SO_4 a partir de frecuencias e intensidades Raman observadas en muestras policristalinas. Unidades: $\text{mdin}/\text{\AA}$

	$F_{11}(A_1)$	$F_{22}(E)$	$F_{33}(F_2)$	$F_{34}(F_2)$	$F_{44}(F_2)$
w_1	9,10	0,645	6,74	0,33	1,07
w_2	9,10	0,645	8,40	1,39	1,07
w_3	9,10	0,645	2,89	0,92	2,57
w_4	9,10	0,645	7,69	3,55	3,23

Coordenadas de simetría definidas en la referencia (49).

la bibliografía (46,54,55), siendo además físicamente menos razonables. Nótese por ejemplo, el bajo valor de la constante F_{33} en la solución w_3 o el valor de la constante F_{34} mayor que F_{44} en la solución w_4 .

En la Tabla 21 se muestran las constantes de fuerza obtenidas mediante las expresiones {80-82} para las soluciones w_1 y w_2 de los elementos L_{ij} de todos los compuestos tratados, junto a otras existentes en la bibliografía. Los valores de las referencias (54) y (55) fueron estimados a partir de datos experimentales de frecuencias en disolución. Los de la referencia (46) se calcularon empleando datos experimentales de frecuencias e intensidades Raman en disolución. Puede constatararse que efectivamente existe una buena concordancia entre los datos calculados en el presente trabajo y los de la bibliografía, especialmente para las constantes obtenidas con las de la solución w_1 y las correspondientes al método de Fadini (54). Se puede, por tanto, concluir que las medidas de intensidades Raman en muestras policristalinas son susceptibles de emplearse con eficacia en la obtención de información acerca de las funciones potenciales de vibración de las moléculas o iones.

Para la transformación de las constantes de fuerza de simetría en constantes de fuerza en término de coordenadas internas, es necesario hacer uso de la matriz U (definida a través de la ecuación {64}). La matriz U aquí empleada corresponde al conjunto de coordenadas de simetría definido en la referencia (49). Estas coordenadas se expresan en función de

TABLA 21

Constantes de fuerza, en términos de las coordenadas de simetría, calculadas a partir de frecuencias e intensidades Raman observadas en muestras policristalinas. Coordenadas de simetría definidas en la referencia (49). Unidades: mdin/Å.

	$F_{11} (A_1)$	$F_{22} (E)$	$F_{33} (F_2)$	$F_{34} (F_2)$	$F_{44} (F_2)$	
Ión (SO_4)	9,07	0,64	6,76	0,38	1,03	ref.(54) (a)
	9,07	0,64	6,08	0,14	1,16	ref.(55) (a)
	9,07	0,64	7,32	0,66	0,99	ref.(46) w_1 (a)
			7,73	0,92	0,99	ref.(46) w_2 (a)
(Cs ₂ SO ₄) Disolución	9,07	0,64	7,41	0,70	0,99	w_1 Presente (a)
			7,72	0,89	0,99	w_2 trabajo (a)
Na ₂ SO ₄	9,30	0,66	6,87	0,29	1,11 ₅	w_1 " (b)
			8,79	1,50	1,12	w_2 " (b)
K ₂ SO ₄	9,10	0,64	6,74	0,33	1,07	w_1 " "
			8,40	1,39	1,07	w_2 " "
Rb ₂ SO ₄	8,98	0,63	6,66 ₅	0,35	1,06	w_1 " "
			8,25	1,34	1,05	w_2 " "
Cs ₂ SO ₄	8,83	0,62	6,62	0,38	1,03	w_1 " "
			8,07	1,28	1,03	w_2 " "
(NH ₄) ₂ SO ₄	8,98	0,63	6,87	0,50	1,03	w_1 " "
			7,90	1,14 ₅	1,03	w_2 " "
Tl ₂ SO ₄	8,65	0,58	6,31	1,67	1,00	w_1 " "
			7,93	1,11	1,00	w_2 " "
SrSO ₄	9,48	0,67	7,73	0,59	1,09	w_1 " "
			8,77	1,16	1,09	w_2 " "
BaSO ₄	9,25	0,66 ₅	7,25	0,36	1,09	w_1 " "
			8,75	1,12	1,02	w_2 " "
Ión (ClO ₄)	8,12	0,67	7,23	0,37	1,09	ref.(54) (a)
	8,12	0,67	7,38	0,44	1,08	ref.(46) w_1 (a)
			8,48	1,18	1,08	ref.(46) w_2 (a)
KClO ₄	8,33	0,67	7,34	0,43	1,11	w_1 Presente (b)
			8,52	1,23	1,10	w_2 trabajo (b)
(NH ₄)ClO ₄	8,24	0,67	7,53	1,08	0,62	w_1 " "
			8,09	0,99	1,07	w_2 " "

TABLA 21 (cont.)

	$F_{11} (A_1)$	$F_{22} (E)$	$F_{33} (F_2)$	$F_{34} (F_2)$	$F_{44} (F_2)$	
Ión (PO_4^{3-})	8,29	0,55	5,63	0,32	0,87	ref.(54) (a)
	8,29	0,55	6,96	1,15	0,88	ref.(46) w_1 (a)
			5,56	0,29	0,88	ref.(46) w_2 (a)
Na_3PO_4	8,26	0,56	5,66	0,86	0,31	w_1 } Presente (b) w_2 } trabajo
			6,93	1,09	0,86	

(a) Disolución.

(b) Muestra policristalina.

diez coordenadas internas, las tensiones de los cuatro enlaces M-X y las flexiones de los seis ángulos formados por dichos enlaces. El número de coordenadas de simetría es asimismo diez, incluyendo nueve correspondientes a los nueve modos normales de vibración de la molécula (relación {72}) y una coordenada (redundante) más, que expresa la no independencia de las flexiones de los diferentes ángulos.

La matriz U correspondiente es ortonormal, cumpliéndose la relación {24};

$$f = U^+ F U , \quad \{83\}$$

siendo f la matriz de constantes de fuerza en coordenadas internas e incluyéndose en F una constante de fuerza redundante. La existencia de esta redundancia implica la imposibilidad numérica de calcular los valores correspondientes a las constantes de flexión, pudiéndose sólo calcular relaciones entre las mismas. Para las constantes de fuerza de tensión, se de-

rivan las siguientes relaciones en función de las constantes de fuerza en coordenadas de simetría:

$$f_{\kappa} = \frac{F_{11} + 3F_{33}}{4} \quad ; \quad f_{\kappa\kappa} = \frac{F_{11} - F_{33}}{4} \quad \{84\}$$

donde f_{κ} está definida como la constante de fuerza de tensión de un enlace y $f_{\kappa\kappa}$ como la constante de fuerza de interacción entre las tensiones de dos enlaces.

Los valores obtenidos para estas constantes se dan en la Tabla 22, junto a otros valores tomados de la bibliografía, siendo la concordancia bastante satisfactoria. Puede apreciarse que en general, dentro de la misma simetría cristalina, la resistencia a la tensión del enlace M-X disminuye ligeramente conforme aumenta la polarizabilidad del catión correspondiente.

Finalmente, a partir de los elementos L_{ij} de la Tabla 20 y de las expresiones {73-75} se determinan los parámetros electroópticos $\alpha_{\ell} - \alpha_p$, α'_{ℓ} y α'_p . Puesto que lo que se ha medido han sido intensidades relativas, habiendo sido referidas las de todos los modos a la intensidad del modo ν_1 de cada compuesto (arbitrariamente considerada como 100), los parámetros dependen de una constante relativa a la intensidad absoluta de dicho modo. Posteriormente se normalizaron los valores de las intensidades de los modos ν_1 de los diferentes compuestos respecto del valor de la intensidad del modo ν_1 del K_2SO_4 (Capítulo V), pudiéndose expresar así todos los parámetros en función de una constante relativa al valor de la intensidad absoluta de dicho modo ν_1 del K_2SO_4 . En la Tabla 23 se expresan los valores así determinados para estos parámetros elec-

TABLA 22

Constantes de fuerza, en términos de coordenadas internas, calculadas a partir de frecuencias e intensidades Raman observadas en muestras policristalinas. Unidades: mdin/Å.

	f_R	$f_{R\hbar}$			
Ión (SO_4^{\equiv})	7,34	0,58	ref.(54)	(disolución)	
	7,15		ref.(56)	(disolución)	
	6,82	0,75	ref.(55)	(disolución)	
	7,76	0,44	ref.(46)	w_1 (disolución)	
	8,07	0,34	ref.(46)	w_2 (disolución)	
	(Cs_2SO_4)	7,82	0,41	w_1	Presente
	Disolución	8,06	0,34	w_2	
	Na_2SO_4	7,48	0,61	w_1	" (a)
		8,92	0,13	w_2	
	K_2SO_4	7,32	0,59	w_1	" "
		8,57	0,17 ₅	w_2	
	Rb_2SO_4	7,24	0,58	w_1	" "
		8,43	0,18	w_2	
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,40	0,53	w_1	" "
		8,17	0,27	w_2	
	Cs_2SO_4	7,17	0,55	w_1	" "
		8,26	0,19	w_2	
Ión (ClO_4^-)	Ti_2SO_4	6,89	0,58	w_1	" "
		8,10	0,18	w_2	
	SrSO_4	8,17	0,44	w_1	" "
		8,95	0,18	w_2	
	BaSO_4	7,75	0,50	w_1	" "
		8,87	0,17	w_2	
	KClO_4	7,45	0,22	ref.(54)	(disolución)
		7,23		ref.(56)	(disolución)
		7,57	0,69	ref.(46)	w_1 (disolución)
		8,39	-0,09	ref.(46)	w_2 (disolución)
	NH_4ClO_4	7,58	0,25	w_1	Presente (a)
		8,47	-0,05	w_2	
	NH_4ClO_4	7,71	0,18	w_1	" (a)
		8,13	-0,04	w_2	
Ión (PO_4^{\equiv})	Na_3PO_4	6,30	0,67	ref.(54)	(disolución)
		6,16		ref.(56)	(disolución)
		6,24	0,68	ref.(46)	w_1 (disolución)
		7,29	0,33	ref.(46)	w_2 (disolución)
	Na_3PO_4	6,31	0,65	w_1	Presente (a)
		7,26	0,33	w_2	

(a) muestra policristalina

TABLA 23

Parámetros electroópticos de enlace determinados a través de las medidas de intensidades Raman relativas en muestras policristalinas. Todas las intensidades se normalizaron respecto al valor arbitrario $S=100$ K para el coeficiente de scattering del modo ν_1 del K_2SO_4 (a).

	dimens.:L ³ ($\alpha_L - \alpha_p$)/ \sqrt{K} (b)	dimens.:L ² α_L'/\sqrt{K}	dimens.:L ² α_p'/\sqrt{K}	adimens. α_L'/α_p'	
Enlace S-O					
Na_2SO_4	1,88	7,98	2,21	3,61	w_1
	-1,88	6,61	2,90	2,28	w_2
K_2SO_4	1,85	7,31	2,10	3,48	w_1
	-1,85	5,98	2,77	2,16	w_2
Rb_2SO_4	2,13	8,20	2,65	3,09	w_1
	-2,13	6,69	3,37	1,98	w_2
Cs_2SO_4	2,31	9,08	3,07	2,96	w_1
	-2,31	7,41	3,90	1,90	w_2
$(NH_4)_2SO_4$	2,36	8,35	2,88	2,90	w_1
	-1,93	6,65	3,73	1,78	w_2
Tl_2SO_4	-4,50	14,33	9,56	1,50	w_1
	4,50	17,37	7,80	2,23	w_2
$SrSO_4$	-2,59	5,46	3,59	1,52	w_1
	2,59	7,46	2,76	2,70	w_2
$BaSO_4$	-3,09	5,13	3,76	1,36	w_1
	3,09	7,99	3,11	2,57	w_2
<hr/>					
Enlace Cl-O					
$KClO_4$	2,70	8,18	2,24	3,65	w_1
	-2,70	6,33	3,17	2,00	w_2
NH_4ClO_4	2,73	8,36	2,46	3,40	w_1
	-2,73	6,50	3,39	1,92	w_2
<hr/>					
Enlace P-O					
Na_3PO_4	1,12	4,89	1,37	3,57	w_1
	-1,12	4,09	1,77	2,31	w_2

- (a) En todos los casos los parámetros se determinan con ambigüedad de signo. El signo menos que se especifica en algunos casos para ($\alpha_L - \alpha_p$) indica que se obtienen con signo contrario a los correspondientes α_L' y α_p' .
- (b) El valor de la constante K se deriva de la relación $S(\nu_1)_{K_2SO_4}^{abs} = 100$ K. Puesto que esta intensidad absoluta no se ha podido determinar hasta el presente, el factor K está también indeterminado.

troópticos. Dado que para los enlaces S-O, Cl-O y P-O estos parámetros no han sido previamente calculados, no es posible compararlos con otras referencias, si bien, a efectos comparativos se da la Tabla 24 con los valores obtenidos para otros enlaces. En particular, se puede ver que el valor α'_ℓ/α'_p está en general comprendido entre 3 y 7, lo que induce a pensar que la solución w_1 sea más apropiada para todos los compuestos aquí tratados a excepción del SrSO_4 , BaSO_4 y Tl_2SO_4 , en que parece más razonable la solución w_2 .

TABLA 24

Diferentes parámetros electroópticos
de enlace tomados de la bibliografía

Enlace C-H	CH_4 ref.(57)	CH_2Cl_2 ref.(58)	CHCl_3 ref.(59)
$\alpha_\ell - \alpha_p$ (\AA^3)	0,276	-0,268	-0,32
α'_ℓ (\AA^2)	2,506	2,390	2,00
α'_p (\AA^2)	0,449	0,484	0,36
α'_ℓ/α'_p	5,581	4,938	5,56
Enlace C-Cl	CCl_4 ref.(60)	CHCl_3 ref.(59)	CH_2Cl_2 ref.(58)
$\alpha_\ell - \alpha_p$ (\AA^3)	1,98	1,74	2,094
α'_ℓ (\AA^2)	4,92	3,87	4,007
α'_p (\AA^2)	0,70	0,81	1,107
α'_ℓ/α'_p	7,03	4,78	3,620

TABLA 24 (cont.)

Enlace O-H	Hielo ref.(61)	H ₂ O ref.(62)
$\alpha_{\ell}-\alpha_p$ (\AA^3)		
α'_{ℓ} (\AA^2)		1,980 0,186
α'_p (\AA^2)		0,634 1,532
α'_{ℓ}/α'_p	5,58	3,123 0,121
Enlace C \equiv N	Cianógeno ref.(63)	
$\alpha_{\ell}-\alpha_p$ (\AA^3)	1,62	
α'_{ℓ} (\AA^2)	6,85	
α'_p (\AA^2)	1,45	
α'_{ℓ}/α'_p	4,72	
Enlace S-F	SF ₆ ref.(64)	
$\alpha_{\ell}-\alpha_p$ (\AA^3)	1,04	
α'_{ℓ} (\AA^2)	2,24	
α'_p (\AA^2)	0,78	
α'_{ℓ}/α'_p	2,87	
Enlace N-O	NO ref.(65)	
$\alpha_{\ell}-\alpha_p$ (\AA^3)	0,844	
α'_{ℓ} (\AA^2)	2,303	
α'_p (\AA^2)	1,740	
α'_{ℓ}/α'_p	1,324	

TABLA 24 (cont.)

Enlace C-O	C O ref.(66)	C O ref.(67)	C O ₂ ref.(68)	C O ₂ ref.(67)
$\alpha_{\ell}-\alpha_p$ (Å ³)	0,975		2,35	
α_{ℓ}' (Å ²)	2,60		4,49	
α_p' (Å ²)	1,625		2,14	
α_{ℓ}'/α_p'	1,60	4,20 ó -0,015	2,10	3,28 ó 0,095

IV.3. Constantes de fuerza y parámetros electroópticos de iones trigonales.

IV.3.1.- Intensidades Raman experimentales.

Los iones tipo MX₃ planos, como son los nitratos y carbonatos, presentan seis modos normales de vibración (3N-3=6) con la siguiente distribución por especies de simetría del grupo puntual D_{3h}:

$$\Gamma = A_1' + A_2'' + 2E' \quad , \quad \{85\}$$

existiendo en este caso tres bandas, una en la especie A₁' y dos en la E', correspondientes a vibraciones internas del ión observables en el espectro Raman del sólido. El modo ν_2 (flexión fuera del plano) pertenece a la especie de simetría A₂'', que es activa en infrarrojo, pero no en Raman. Es decir, que la medida de intensidades relativas Raman de los modos internos en muestras policristalinas de este tipo de compuestos suministra un valor experimental menos que en el caso de los compuestos con iones tetraédricos. Tal como se discute en el epígrafe siguiente, esto implica la necesidad de recurrir,

a efectos de cálculo, a algún dato experimental adicional. Por este motivo, como se justificará más adelante, se ha limitado el estudio a muestras con estructura de calcita -grupo espacial \mathcal{D}_{3d}^6 y simetría local \mathcal{D}_3 , comprendiendo los nitratos de litio y sodio y la propia calcita (CaCO_3).

Entre los trabajos previos de espectroscopía Raman de estos compuestos en estado cristalino, cabe citar para los nitratos los de Brooker e Irish (69), así como los de Miller y colaboradores (70,71) y para la calcita los de Couture (26), Cabannes (72) y Porto y colaboradores (73), a partir de los cuales se conocían frecuencias y asignaciones. En la Tabla 25 se muestra el diagrama de correlación entre el grupo puntual \mathcal{D}_{3h} y los grupos local \mathcal{D}_3 y factor \mathcal{D}_{3d}^6 , así como los números de onda observados en el espectro Raman. En la Tabla 26 se dan los valores experimentales de los coeficientes de scattering relativos, de modos internos y externos, obtenidos en muestras policristalinas de estos compuestos, en las mismas condiciones experimentales que las descritas en el Capítulo III. Los valores están normalizados respecto del valor arbitrario 100 para el coeficiente de scattering del modo ν_1 . En la Tabla 26 se dan también los invariantes del tensor Raman $|\bar{\alpha}'_1|$ y $|\gamma'_1|$ deducidos a través de la relación $S=(45\bar{\alpha}'_1{}^2+10\gamma'_1{}^2)g$. Dado que, como se pondrá de manifiesto en el epígrafe siguiente, en este caso para el modo ν_1 ninguno de los invariantes $|\bar{\alpha}'_1|$, $|\gamma'_1|$ es nulo por simetría, a partir del valor del coeficiente de scattering correspondiente no es posible determinar directamente cada uno de los mismos, por lo que hay que recurrir al procedimiento

indirecto descrito más adelante.

El problema del cálculo de constantes de fuerza y parámetros electroópticos, ha sido previamente abordado por Kumar y colaboradores (47) a través de las intensidades Raman medidas en un monocristal de LiNO_3 . Mediante la aplicación de la teoría de polarizabilidades de enlace (2) hemos comprobado que su desarrollo teórico es correcto, sin embargo no estamos de acuerdo con los valores de intensidades experimentales que utilizan puesto que las estiman a partir de fotografías ampliadas de los espectros publicados por Miller y colaboradores (70), lo cual a nuestro juicio, implica errores considerables por los siguientes motivos:

(a) Dada la existencia de una serie de factores experimentales (Capítulo II) que influyen en el valor de la intensidad Raman, no es posible comparar directamente de un modo cuantitativo diferentes espectros entre sí, aunque aparentemente se obtengan en las mismas condiciones experimentales.

(b) Miller y colaboradores no hacen medidas cuantitativas de intensidad, sino que se limitan a obtener medidas cualitativas que les confirmen sus predicciones teóricas, publicando los espectros en diferentes condiciones de polarización, pero sin especificar si están hechos en las mismas condiciones experimentales.

(c) Algunas bandas no están totalmente reproducidas en los espectros, sino que las dan truncadas.

TABLA 25

Diagrama de correlación ($|\vec{k}|=0$) y números de onda observados (cm^{-1}) en el espectro Raman de algunos compuestos con estructura de calcita

ión libre Grupo puntual D_{3h}	Grupo local D_3	Grupo factor D_6 $3d$	LiNO_3 ref(69)	NaNO_3 ref(69)	CaCO_3 ref(73)	$\nu(\text{cm}^{-1})$
Modos internos (a)						
ν_2 $E'(R,IR)$	\longrightarrow $E(R,IR)$	$\begin{matrix} \nearrow E_g(R) \\ \searrow E_u(IR) \end{matrix}$	1384 --	1386 --	1432 --	
ν_1 $A_1'(R)$	\longrightarrow $A_1(R)$	$\begin{matrix} \nearrow A_{1g}(R) \\ \searrow A_{1u}(ia) \end{matrix}$	1071 --	1068 --	1088 --	
ν_2 $A_2''(IR)$	\longrightarrow $A_2(IR)$	$\begin{matrix} \nearrow A_{2g}(ia) \\ \searrow A_{2u}(IR) \end{matrix}$	-- --	-- --	-- --	
ν_4 $E'(R,IR)$	\longrightarrow $E(R,IR)$	$\begin{matrix} \nearrow E_g(R) \\ \searrow E_u(IR) \end{matrix}$	735 --	836 --	714 --	
Modos externos libracionales						
ν_5 $E''(R)$	\longrightarrow $E(R,IR)$	$\begin{matrix} \nearrow E_g(R) \\ \searrow E_u(IR) \end{matrix}$	238 --	186 --	156(b) --	
ν_6 $A_2'(ia)$	\longrightarrow $A_2(IR)$	$\begin{matrix} \nearrow A_{2g}(ia) \\ \searrow A_{2u}(IR) \end{matrix}$	-- --	-- --	-- --	
Modos externos translacionales						
ν_7 $A_2''(IR)$	\longrightarrow $A_2(IR)$	$\begin{matrix} \nearrow A_{2g}(ia) \\ \searrow A_{2u}(IR) \end{matrix}$	-- --	-- --	-- --	
ν_8 $E'(R,IR)$	\longrightarrow $E(R,IR)$	$\begin{matrix} \nearrow E_g(R) \\ \searrow E_u(IR) \end{matrix}$	128 --	100 --	283(b) --	

(a) R=activo en Raman, IR=activo en infrarrojo, ia=inactivo.

(b) En el caso de la calcita no está claro cual es el modo translacional y cual el libracional, dado que parece existir un fuerte acoplamiento entre ambos (14).

TABLA 26

Valores experimentales de los coeficientes de scattering relativos de modos internos y externos, e invariantes del tensor Raman correspondientes, obtenidos en muestras policristalinas.

	$\Delta(\text{cm}^{-1})$ (a)	g (b)	S (c)	$ \bar{\alpha}' $ (d)	$ \gamma' $ (d)
<hr/>					
LiNO_3					
ν_1 (1040-1100)	1	100	$\begin{pmatrix} 1,490 & 0,085 \\ 1,486 & 0,227 \\ 1,460 & 0,636 \\ 1,443 & 0,791 \end{pmatrix}$	(e)	
ν_3 (1340-1430)	2	26,0	0	1,140	
ν_4 (700- 760)	2	7,6	0	0,616	
ν_5 (190- 280)	2	14,4	0	0,847	
ν_8 (90- 150)	2	--	---	---	
NaNO_3					
ν_1 (1030-1110)	1	100	$\begin{pmatrix} 1,488 & 0,132 \\ 1,484 & 0,301 \\ 1,449 & 0,734 \\ 1,441 & 0,810 \end{pmatrix}$	(e)	
ν_3 (1320-1430)	2	30,2	0	1,220	
ν_4 (690- 760)	2	6,4	0	0,566	
ν_5 (140- 230)	2	16,7	0	0,913	
ν_8 (70- 130)	2	1,7	0	0,295	
CaCO_3					
ν_1 (1050-1120)	1	100	$\begin{pmatrix} 1,490 & 0,060 \\ 1,486 & 0,224 \\ 1,476 & 0,430 \\ 1,471 & 0,513 \end{pmatrix}$	(e)	
ν_3 (1380-1500)	2	5,7	0	0,534	
ν_4 (670- 750)	2	8,8	0	0,664	
ν_5 (110- 200)	2	1,4	0	0,265	
ν_8 (240- 320)	2	13,7	0	0,827	

(a) Intervalo de integración.

(b) Degeneración de la especie de simetría.

(c) Coeficiente de scattering, $S=(45\bar{\alpha}'^2+10\gamma'^2)g$ (dimensionalmente L^4M^{-1}).

(d) Invariantes del tensor Raman (módulo) (dimensionalmente $L^2M^{-\frac{1}{2}}$).

(e) Los valores $|\bar{\alpha}'|$ y $|\gamma'|$ fueron deducidos indirectamente (epígrafe IV.3.4). Se incluyen las cuatro posibles soluciones.

(d) No publican la sensibilidad espectral ni la función de rendija de su espectrómetro.

(e) Por último, dado que el monocristal de LiNO_3 es altamente birrefringente, es relativamente fácil que se introduzcan errores adicionales para las diferentes polarizaciones.

IV.3.2.- Tensores Raman del grupo D_{3h} en función de los parámetros electroópticos de enlace.

Para los iones de simetría D_{3h} , las únicas fórmulas encontradas en la bibliografía que relacionan los invariantes del tensor Raman con los parámetros electroópticos de enlace, es decir, las equivalentes a {73-75} para el caso tetraédrico, son las propuestas por Kumar y colaboradores en la referencia (47). Dado que en la presente Memoria se efectúa una crítica de dicho trabajo, se ha optado por desarrollarlas aquí para comprobar su exactitud. Para ello, a través de la expresión {70} y el conocimiento de los tensores T_k y los vectores $\vec{\epsilon}_{kl}$, se establecen las ecuaciones que conectan los tensores Raman en términos de coordenadas de simetría con los parámetros electroópticos correspondientes. Dichos tensores se relacionan con los tensores Raman en términos de coordenadas normales (y por lo tanto con las intensidades) mediante la matriz U de modos normales.

Para la simetría MX_3 (plana) y los sistemas de referencia mostrados en la Figura 10, se obtienen las siguientes matrices de cosenos directores para cada uno de los enlaces:

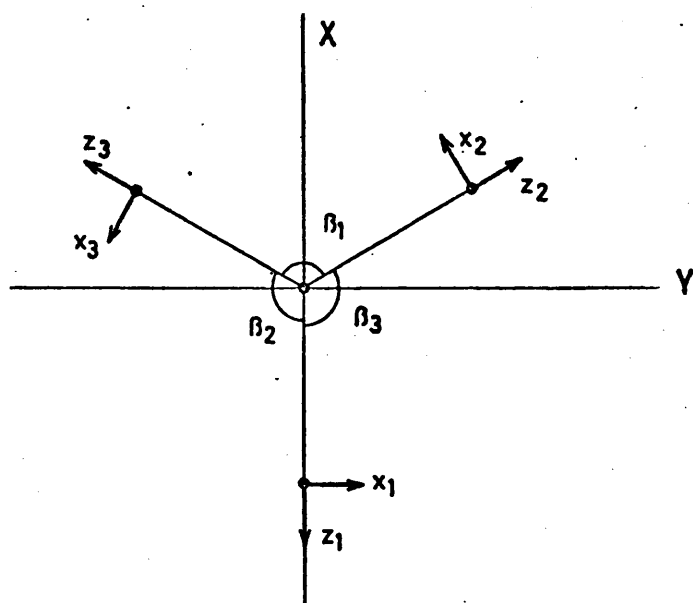


Figura 10. Sistema de referencia de los enlaces MX en la molécula o ión MX_3 (plano).

$$T_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad T_2 = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}/2 & -1/2 \\ 0 & 0 \\ -1/2 & \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{matrix}, \quad T_3 = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix} \quad \{86\}$$

El conjunto de coordenadas de simetría elegido ($S=U$ q) es el siguiente:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3) \\ S_{2X} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3) & S_{2Y} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta d_2 - \Delta d_3) \\ S_{3X} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta(a\beta_1) - \Delta(a\beta_2) - \Delta(a\beta_3)) & S_{3Y} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta(a\beta_2) - \Delta(a\beta_3)), \end{aligned} \quad \{87\}$$

donde Δd_i y $\Delta(a\beta_i)$ representan las variaciones de tensión y flexión de los enlaces respectivamente y a es la distancia de normalización, con objeto de que todas las coordenadas tengan dimensiones de longitud. En la presente aplicación se toma $a=1\text{\AA}$.

El vector S de coordenadas de simetría está relacionado con el vector de desplazamientos cartesianos de las mismas a través de la matriz B (vectores s de Wilson (24) en coordenadas de simetría)

$$s = B r \quad . \quad \{88\}$$

Este vector de desplazamientos cartesianos está a su vez relacionado con el vector de coordenadas internas por la matriz b (equivalente a la B de Wilson (24))

$$q = b r \quad . \quad \{89\}$$

Por lo tanto, se cumple que

$$B = U b \quad . \quad \{90\}$$

A partir de la matriz B es posible determinar la matriz G a través de la expresión (2):

$$G = B M^{-1} B^+ \quad , \quad \{91\}$$

en que M^{-1} es la inversa de la matriz diagonal de las masas.

La teoría de polarizabilidades de enlace (2) permite calcular los vectores $\vec{\xi}_{kl}$ utilizando la matriz inversa de G , la matriz B y las matrices T_k de cosenos directores. El programa de cálculo XISS desarrollado en nuestro grupo de trabajo permite realizar el cálculo de $\vec{\xi}_{kl}$ de forma rutinaria.

Lo más sencillo en la práctica es proceder en primer lugar a la determinación de la matriz b , para lo cual se puede

desarrollar la expresión {89} como:

$$q_j = \sum_{\alpha=1}^N \vec{b}_{j,\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha} \quad , \quad \{92\}$$

donde el subíndice α se refiere al átomo implicado, $\alpha=1,\dots,N$ y el subíndice j a la coordenada interna.

Según la teoría de vibraciones moleculares (24) se deben cumplir las condiciones (equivalentes a admitir invariancia respecto a translaciones y rotaciones rígidas) siguientes:

$$\sum_{\alpha=1}^N \vec{b}_{j,\alpha} = 0 \quad \sum_{\alpha=1}^N \vec{p}_{\alpha} \times \vec{b}_{j,\alpha} = 0 \quad , \quad \{93\}$$

en que \vec{p}_{α} es un vector que va desde un origen arbitrario hasta la posición de equilibrio del átomo α . Para las coordenadas internas aquí empleadas, la matriz b que se obtiene es la siguiente:

$$\begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ a\beta_1 \\ a\beta_2 \\ a\beta_3 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1-\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{3}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} r_{1x} \\ r_{1y} \\ r_{1z} \\ \dots\dots\dots \\ r_{2x} \\ r_{2y} \\ r_{2z} \\ \dots\dots\dots \\ r_{3x} \\ r_{3y} \\ r_{3z} \\ \dots\dots\dots \\ r_{4x} \\ r_{4y} \\ r_{4z} \end{bmatrix}$$

Mediante esta matriz y la expresión $B=U b$ se determina para

B:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{6}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{6}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & -\frac{3}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{3}{2\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & 0 & -\frac{3}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{3}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

y por sustitución de la misma en la ecuación {91} se obtiene la matriz **G**:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mu_X & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_X + \frac{3}{2}\mu_M & 0 & \frac{3}{2} 3^{\frac{1}{2}}\mu_M & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} 3^{\frac{1}{2}}\mu_M & \mu_X + \frac{3}{2}\mu_M & 0 & \frac{3}{2} 3^{\frac{1}{2}}\mu_M \\ 0 & 0 & 0 & 3(\mu_X + \frac{3}{2}\mu_M) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2} 3^{\frac{1}{2}}\mu_M & 0 & 3(\mu_X + \frac{3}{2}\mu_M) \end{pmatrix}$$

La matriz **G** utilizada por Kumar y colaboradores (47) es análoga a esta, salvo que en ciertos elementos de G_{ij} estos autores incluyen la distancia de enlace o su cuadrado. Esto se debe al hecho de que no emplean un conjunto de coordenadas de simetría dimensionalmente homogéneas.

Mediante el programa de cálculo XISS se han determinado los vectores desplazamiento $\vec{\xi}_{kl}$ que se muestran en la Tabla 27. La sustitución de estos vectores y las matrices de cosenos directores {86} en la expresión {70}, conduce a los tensores derivada de la polarizabilidad respecto de las coordenadas de simetría que se muestran en la Tabla 28.

Con estos tensores Raman de simetría y los elementos

de la matriz \mathbb{L} se pueden establecer relaciones entre los invariantes del tensor Raman en coordenadas normales y los parámetros electroópticos de enlace α'_ℓ , α'_p , $\alpha'_\ell - \alpha'_p$. Estos invariantes se conectan a su vez con las intensidades Raman medidas en muestras policristalinas a través de la expresión $S_{obs}(\nu_i) = (45\bar{\alpha}'_i{}^2 + 10\gamma_i'^2)g$.

TABLA 27

Vectores desplazamiento $\vec{\xi}_{kl}$ correspondientes a especies de simetría del grupo D_{3h} .

Especie Γ	Coordenada de simetría S_ℓ	Vectores desplazamiento		
		$\vec{\xi}_{1\ell}$	$\vec{\xi}_{2\ell}$	$\vec{\xi}_{3\ell}$
A'_1	S_1	0	0	0
		0	0	0
		$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
E'	S_{2X}	0	0	0
		0	0	0
		$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
	S_{2Y}	0	0	0
		0	0	0
		0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
E'	S_{3X}	0	$-1/(d\sqrt{6})$	$1/(d\sqrt{6})$
		0	0	0
		0	0	0
	S_{3Y}	$2/(3d\sqrt{2})$	$-1/(3d\sqrt{2})$	$-1/(3d\sqrt{2})$
		0	0	0
		0	0	0

d =distancia del enlace M-X, en angströms.

TABLA 28

Derivadas del tensor de polarizabilidad del ión MX_3 (plano) respecto de las coordenadas de simetría, ecuaciones {87}.

$\partial\alpha/\partial S_1 (A'_1)$	$XX = YY = \sqrt{3} (\alpha'_\ell + \alpha'_p)/2$ $ZZ = \sqrt{3} \alpha'_p$
$\partial\alpha/\partial S_{2X} (E')$	$XX = -YY = \sqrt{3} (\alpha'_\ell - \alpha'_p)/(2\sqrt{2})$
$\partial\alpha/\partial S_{2Y} (E')$	$XY = YX = -\sqrt{3} (\alpha'_\ell - \alpha'_p)/(2\sqrt{2})$
$\partial\alpha/\partial S_{3X} (E')$	$XX = -YY = -(\alpha'_\ell - \alpha'_p)/(d\sqrt{2})$
$\partial\alpha/\partial S_{3Y} (E')$	$XY = YX = (\alpha'_\ell - \alpha'_p)/(d\sqrt{2})$

La designación de las especies de simetría es la correspondiente al grupo puntual D_{3h} .

Los elementos del tensor omitidos son nulos por simetría.

Las relaciones que se establecen son las siguientes:

Especie A'_1

$$(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 10\gamma'_1{}^2)_{obs} = 15L_{11}^2(\alpha'_\ell + 2\alpha'_p)^2 + \frac{15}{2}L_{11}^2(\alpha'_\ell - \alpha'_p)^2. \quad \{94\}$$

Especie E'

$$\begin{aligned} \gamma'_{obs}(\nu_3) &= \frac{3}{2\sqrt{2}}(\alpha'_\ell - \alpha'_p)L_{33} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}d}(\alpha'_\ell - \alpha'_p)L_{43} ; \bar{\alpha}'(\nu_3) = 0 \\ \gamma'_{obs}(\nu_4) &= \frac{3}{2\sqrt{2}}(\alpha'_\ell - \alpha'_p)L_{34} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}d}(\alpha'_\ell - \alpha'_p)L_{44} ; \bar{\alpha}'(\nu_4) = 0 \end{aligned} \quad \{95\}$$

En este caso para la especie A'_1 dada la forma del tensor derivada de polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría correspondiente ($XX=YY \neq ZZ$), ninguno de los invariantes $\bar{\alpha}'$ o γ' , es nulo, por lo tanto, no es posible despejar el valor individual de cada uno de los mismos sin la ayuda de otras relaciones.

Estas fórmulas {94} y {95} son análogas a las utilizadas por Kumar y colaboradores (47) a excepción de la distancia de enlace d . Esta discrepancia aparece de nuevo por el hecho de que estos autores no utilizan coordenadas de simetría homogéneas, si bien desde un punto de vista numérico la situación es equivalente por los diferentes valores de G_{ij} considerados.

El valor del elemento L_{11} se obtiene directamente a partir de la relación de normalización $LL^+ = E$. Para la especie E' dicha relación conduce a un sistema de tres ecuaciones con cuatro incógnitas (análogas a {76-78} del caso tetraédrico). La combinación de las mismas con las ecuaciones {95} genera un sistema de cinco ecuaciones con seis incógnitas L_{33} , L_{34} , L_{43} , L_{44} , $(\alpha'_\ell - \alpha'_p)$ y $(\alpha_\ell - \alpha_p)$, por lo tanto la simple medida de las intensidades Raman de los modos internos no es suficiente para resolver el sistema y determinar los elementos L_{ij} y los parámetros electroópticos, siendo necesario recurrir a algún dato experimental adicional. Este podría ser el factor de despolarización ρ del modo ν_1 o la intensidad Raman de algún fonón externo.

IV.3.3.- Factor de despolarización ρ del modo ν_1 .

En primer lugar se ha intentado plantear una ecuación más, a través del factor de despolarización definido como:

$$\rho(\nu_1) = \frac{3\gamma_1'^2}{45\bar{\alpha}_1'^2 + 4\gamma_1'^2} \quad . \quad \{96\}$$

A partir de la Tabla 28 se obtienen para $\gamma_1'^2$ y $\bar{\alpha}_1'^2$ las siguientes expresiones:

$$\gamma_1'^2 = \frac{3}{4} L_{11}^2 (\alpha_\ell' - \alpha_p')^2 \quad \{97\}$$

$$\bar{\alpha}_1'^2 = \frac{L_{11}^2}{3} (\alpha_\ell' + 2\alpha_p')^2 \quad \{98\}$$

La sustitución de las mismas en la expresión {96} conduce a

$$\rho(v_1) = \frac{\alpha_\ell'^2 + \alpha_p'^2 - 2\alpha_\ell'\alpha_p'}{8\alpha_\ell'^2 + 28\alpha_p'^2 + 24\alpha_\ell'\alpha_p'} \quad \{99\}$$

En disoluciones acuosas de LiNO_3 y KNO_3 hemos medido el valor $\rho(v_1)_{\text{NO}_3^-} = 0,056$, que sustituyéndolo en {99} da lugar a las soluciones

$$\frac{\alpha_\ell'}{\alpha_p'} = 6,25 \quad \frac{\alpha_\ell'}{\alpha_p'} = -0,17 \quad .$$

La sustitución de estos valores en la ecuación {94}, teniendo en cuenta el valor asignado al coeficiente de scattering del modo v_1 del LiNO_3 , $S(v_1)_{\text{LiNO}_3} = 100 \text{ K}'$, conduce para los nitratos a la relación:

$$(\alpha_\ell' - \alpha_p') = \pm 7,74 \sqrt{\text{K}'} \quad (\text{dimensiones } L^2).$$

Por otra parte la eliminación de $(\alpha_\ell' - \alpha_p')$ entre las ecuaciones {95} proporciona la ecuación:

$$\gamma_3' L_{44} - \gamma_4' L_{43} = \pm \frac{3}{2\sqrt{2}} (\alpha_\ell' - \alpha_p') \sqrt{|G|_{E'}} \quad \{100\}$$

que junto a la expresión

$$L_{43}^2 + L_{44}^2 = G_{44} \quad \{101\}$$

permite plantear un sistema de dos ecuaciones con las incógnitas L_{43} y L_{44} . Por sustitución de los valores γ_3' , γ_4' medidos para el LiNO_3 (Tabla 26), el valor $|\alpha_\ell' - \alpha_p'| = 7,74\sqrt{\text{K}'}$ obtenido de la disolución y los valores calculados para los ele-

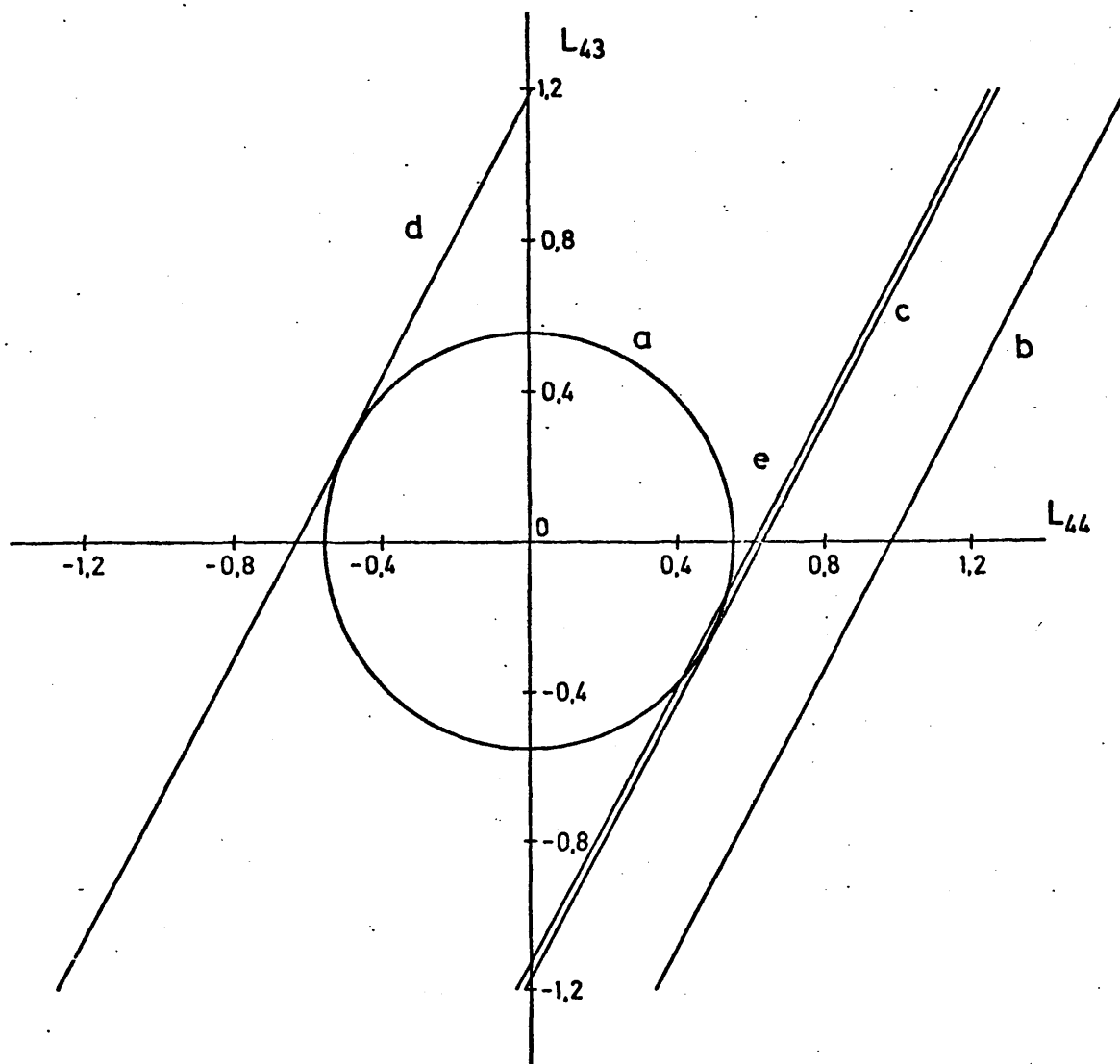
mentos de la matriz G , el sistema queda reducido a:

$$1,14 L_{44} - 0,616 L_{43} = \pm 1,1254 \cdot 10^{12} (\text{\AA}^2 \cdot g^{-\frac{1}{2}})$$

$$L_{43}^2 + L_{44}^2 = 0,3036 \cdot 10^{24} (g^{-1}) ,$$

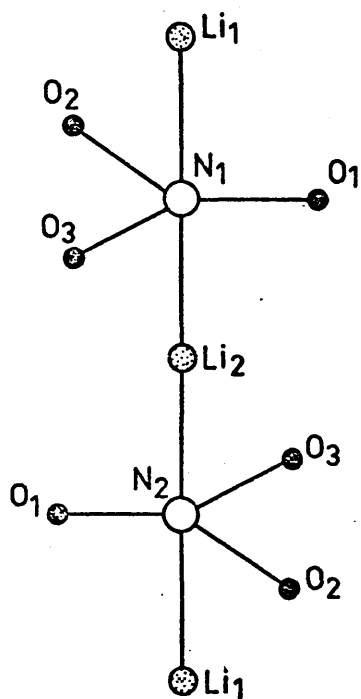
que está representado en la gráfica de la Figura 11. Como puede apreciarse en la misma, no existe solución real para los elementos de \mathbb{L}_E , y sólo existiría si el valor de la relación $|\alpha'_\ell - \alpha'_p|$ fuese menor o igual que $4,94\sqrt{K'}$. Es decir, que el factor $\rho(v_1)=0,056$ determinado en disolución acuosa y que conduce a la relación $|\alpha'_\ell - \alpha'_p|=7,74\sqrt{K'}$, posiblemente está perturbado por interacción del ión nitrato con las moléculas de agua. En la bibliografía hemos encontrado un trabajo debido a Triolo y colaboradores (74) en el que mediante scattering de rayos X en una disolución acuosa de LiNO_3 detectan una solvatación del ión nitrato por cinco moléculas de agua, tres ecuatoriales a lo largo de las bisectrices de los ángulos $\hat{\text{O}}\text{N}\hat{\text{O}}$ y otras dos axiales situadas a mayor distancia. En el mismo sentido se ha publicado recientemente un trabajo (75), en el que se detecta la formación de puentes de hidrógeno débiles entre los oxígenos del ión nitrato y las moléculas de agua en una disolución de NH_4NO_3 . En este caso parece que se forman tres puentes de hidrógeno por cada átomo de oxígeno del ión NO_3^- . En la Figura 12 se ha representado la estructura que según las consideraciones expuestas presenta en disolución el ión nitrato del LiNO_3 , junto a la estructura de la celdilla unidad del cristal de LiNO_3 .

Para estudiar el comportamiento del factor de depolarización ρ frente a la relación α'_ℓ/α'_p , la ecuación {99}



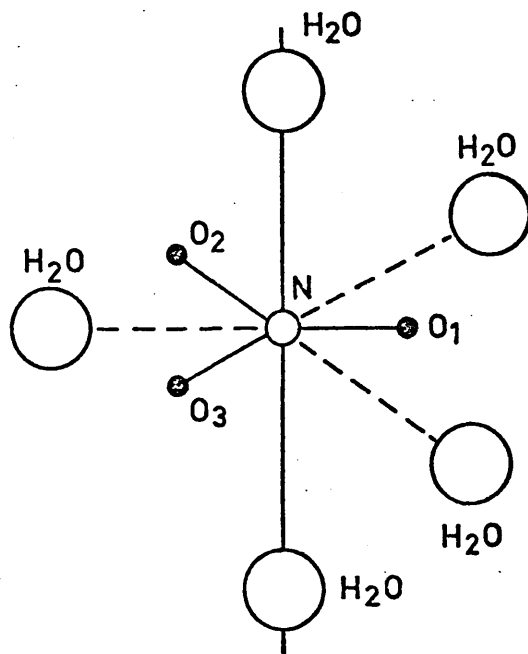
- a) $L_{43}^2 + L_{44}^2 = G_{44}$
- b) $\gamma_3' L_{44} - \gamma_4' L_{43} = \frac{3}{2\sqrt{2}} (\alpha_\ell' - \alpha_p') \sqrt{|G|} E$
 $\rho(v_1)_{\text{disolución}} = 0,056, |\alpha_\ell' - \alpha_p'| = 7,74 \sqrt{k'}, \alpha_\ell'/\alpha_p' = 6,25$
- c) $\rho(v_1) = 0,0215_5, |\alpha_\ell' - \alpha_p'| = 4,94 \sqrt{k'}, \alpha_\ell'/\alpha_p' = 2,87_5$
- d) $\rho(v_1) = 0,6, |\alpha_\ell' - \alpha_p'| = -4,94 \sqrt{k'}, \alpha_\ell'/\alpha_p' = -2,87_5$
- e) $\rho(v_1) = 0,020, |\alpha_\ell' - \alpha_p'| = 4,68 \sqrt{k'}, \alpha_\ell'/\alpha_p' = 2,72$, solución considerada como más satisfactoria.

Figura 11. Elementos de la matriz L_E , del ión nitrato en LiNO_3 , y factor de despolarización $\rho(v_1)$.



(a)

Celdilla unidad del LiNO_3
 $\rho(v_1) = 0,020$, $\alpha'_i/\alpha'_p = 2,72$



(b)

Ión nitrato en disolución
 $\rho(v_1) = 0,056$, $\alpha'_i/\alpha'_p = 6,25$

Figura 12. Estructura del ión nitrato del LiNO_3 en estado cristalino (47) y disolución (74)

se puede transformar en:

$$\rho(\lambda) = \frac{(\lambda-1)^2}{8\lambda^2+24\lambda+28}, \quad \{102\}$$

en que $\lambda = \alpha'_\ell / \alpha'_p$. Esta expresión se ha representado en la Figura 13 para diferentes valores de la relación α'_ℓ / α'_p . Por analogía con los valores bibliográficos obtenidos para otros enlaces (Tabla 24), cabe esperar que α'_ℓ y α'_p sean del mismo signo y que además α'_ℓ sea mayor que α'_p . En tal caso, para que tuviese solución el sistema de ecuaciones {100-101}, el factor de despolarización podría variar desde $\rho(\lambda) = 0,0215_5$ para $|\alpha'_\ell - \alpha'_p| = 4,94\sqrt{K'}$, hasta $\rho(\lambda) = 0$ para $\alpha'_\ell = \alpha'_p$. Como puede apreciarse en la Figura 13, si α'_ℓ y α'_p tomasen diferentes signos, $\rho(\lambda)$ podría variar en un amplio intervalo de valores.

Como se verá en el epígrafe siguiente, con la condición $|\alpha'_\ell - \alpha'_p| \leq 4,94\sqrt{K'}$ se determinaron para el LiNO_3 cristalino una serie de soluciones para la relación α'_ℓ / α'_p que varían desde 0,20 hasta 2,72, habiéndose considerado más razonable este último valor. Esto implica un factor de despolarización en el cristal próximo a 0,02, frente al valor 0,056 determinado en disolución acuosa. Es decir, que la existencia de puentes de hidrógeno en la disolución acuosa de LiNO_3 provoca un sensible aumento del valor de la relación α'_ℓ / α'_p y por tanto, del factor de despolarización $\rho(v_1)$. Si se comparan los valores obtenidos en la bibliografía para el enlace O-H, en el hielo (61), donde forma puentes de hidrógeno, y en el vapor de agua (62), donde no existen, la situación es análoga, siendo $(\alpha'_\ell / \alpha'_p)_{\text{O-H hielo}} = 5,58$ frente a $(\alpha'_\ell / \alpha'_p)_{\text{O-H vapor H}_2\text{O}} = 3,12$.

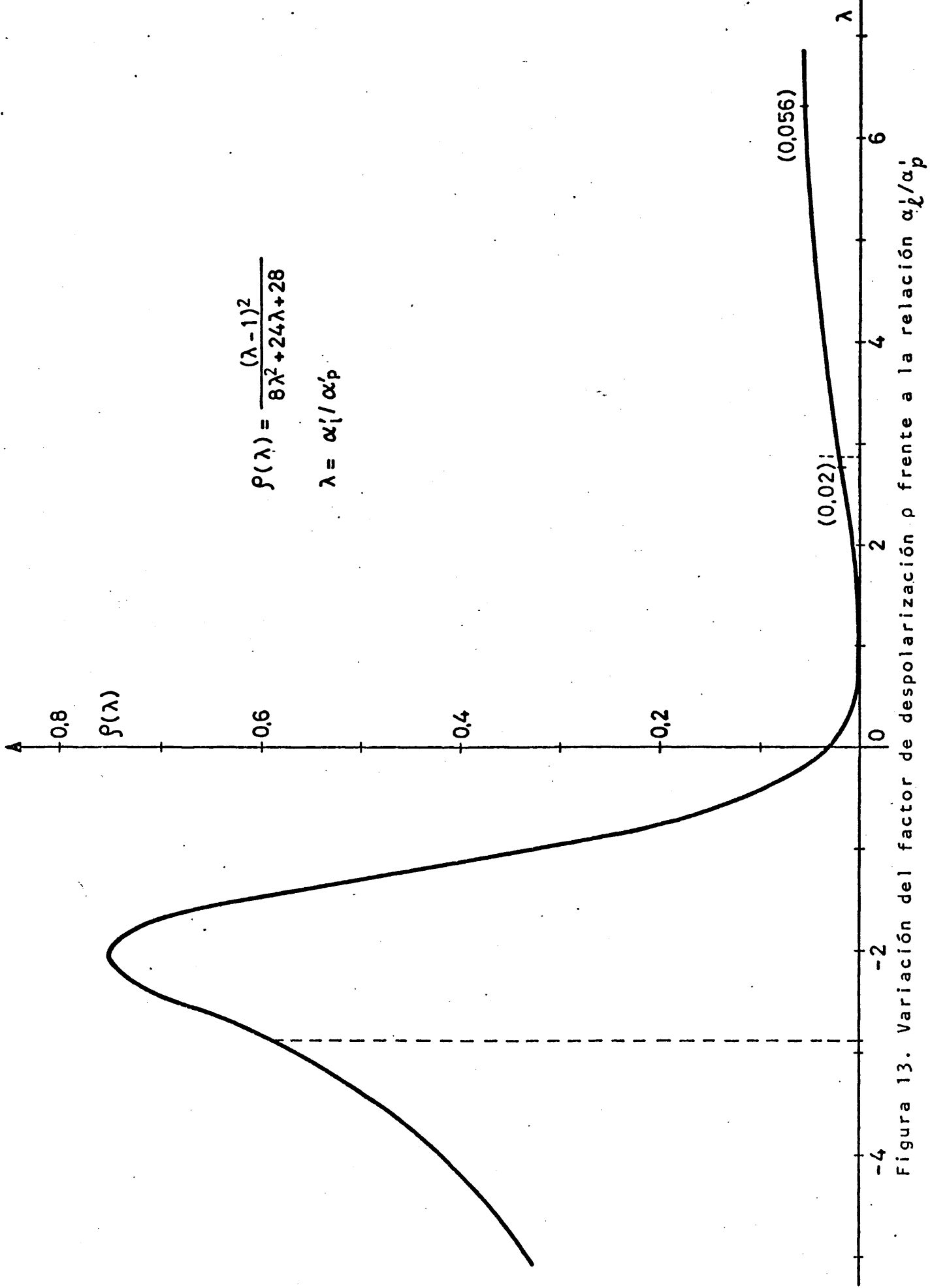


Figura 13. Variación del factor de despolarización p frente a la relación α'_l / α'_p

Lo que permite concluir que los factores de despolarización en disolución y en estado cristalino pueden suministrar información cuantitativa acerca de los puentes de hidrógeno en una determinada molécula o ión.

IV.3.4.- Intensidad del modo libracional del ión MX_3 (plano).

Dado que el valor del factor de despolarización $\rho(\nu_1)$ medido en disolución no conduce a la solución del problema, por las razones expuestas en el apartado anterior, es necesario recurrir a la intensidad Raman de algún fonón externo. Para ello es preciso limitarse a compuestos cuyos fonones externos puedan asignarse de modo inequívoco, escogiendo el valor de la intensidad experimental de alguno de ellos que no presente acoplamientos importantes con otros fonones Raman activos. Tal es el caso del modo ν_5 de algunos compuestos con estructura de calcita. Dicho modo pertenece a la especie E_g del grupo factor \mathcal{D}_{3d}^6 , indicando el diagrama de correlación correspondiente (Tabla 25) que pertenece a la especie de simetría E'' del grupo puntual \mathcal{D}_{3h} . En el caso del $LiNO_3$ los espectros obtenidos en monocristal para diferentes condiciones de polarización (70), indican que el acoplamiento de dicho modo libracional con el translacional ν_8 , que pertenece a la misma especie de simetría, es despreciable, siendo igualmente despreciable el acoplamiento con los modos internos. En el $NaNO_3$ la interacción es también débil (71), si bien parece mayor que en el caso del $LiNO_3$. En cuanto a la calcita, el espectro en monocristal (73) indica que existe un acoplamiento

importante entre ambos modos externos, por lo tanto la intensidad Raman medida para el modo libracional contiene una componente del translacional que va a introducir una cierta indeterminación en los elementos de \mathbb{L} , en las constantes de fuerza y en los parámetros electroópticos. En el caso de los nitratos, el modo libracional es el que aparece a mayor número de ondas, 237 cm^{-1} y 186 cm^{-1} para el LiNO_3 (70) y NaNO_3 (71), respectivamente. Sin embargo, para la calcita parece ser el de menor número de ondas (26,72), observándose a 156 cm^{-1} .

Las derivadas del tensor de polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría correspondiente a dicho modo libracional se muestran en la Tabla 29, siendo análogas a las del trabajo de Kumar y colaboradores (47), salvo la distancia de enlace que en las de dichos autores no aparece por las razones ya comentadas.

TABLA 29

Derivadas del tensor de polarizabilidad del ión MX_3 (plano) respecto de la coordenada de simetría del modo libracional ν_5 .

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_{5,X}(E'')} \quad XZ=ZX=\frac{1}{d} (\alpha_\ell - \alpha_p)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial S_{5,Y}(E'')} \quad YZ=ZY=\frac{1}{d} (\alpha_\ell - \alpha_p)$$

Los elementos del tensor omitidos son nulos por simetría.

La expresión de la anisotropía del tensor Raman en términos de la anisotropía $\alpha_{\ell}-\alpha_p$ del enlace, es por tanto:

$$\gamma_5' = \frac{3}{d^2} (\alpha_{\ell}-\alpha_p)^2 L_{55}^2, \quad \{103\}$$

donde por normalización $L_{55}^2 = G_{55} = \frac{3}{2} \mu_X$. La expresión {103} permite así determinar el valor de $|\alpha_{\ell}-\alpha_p|$ a partir de la intensidad medida para el fonón externo ν_5 .

Por otra parte, la eliminación de $(\alpha_{\ell}'-\alpha_p')$ entre las ecuaciones {95} conduce a:

$$\gamma_3' L_{34} - \gamma_4' L_{33} = \pm \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}d} (\alpha_{\ell}-\alpha_p) \sqrt{|G|_E}, \quad \{104\}$$

que junto a la relación $L_{34}^2 + L_{33}^2 = G_{33}$, permite establecer un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. Este sistema presenta dos soluciones reales para las incógnitas L_{33} y L_{34} . Por sustitución de L_{33} y L_{34} en las expresiones de normalización

$$\begin{aligned} L_{43}^2 + L_{44}^2 &= G_{44} \\ L_{33} L_{43} + L_{34} L_{44} &= G_{34}, \end{aligned}$$

se calculan L_{43} y L_{44} . Las correspondientes soluciones de elementos de \mathbb{L}_E , así determinados para el ión nitrato del LiNO_3 y NaNO_3 y para el ión carbonato de la calcita se expresan en la Tabla 30.

Por sustitución de estos valores L_{ij} en la expresión {100} se puede determinar el valor $|\alpha_{\ell}'-\alpha_p'|$. Para cada solución w_i se obtienen dos valores diferentes de $|\alpha_{\ell}'-\alpha_p'|$, pero dichos valores se repiten en las diferentes w_i , de tal modo que sólo se determinan en total cuatro diferentes $|\alpha_{\ell}'-\alpha_p'|$. La sustitución

TABLA 30

Elementos de la matriz L ($10^{-12} \times L_{ij} [g^{-\frac{1}{2}}]$) correspondientes a la especie de simetría E' , deducidos a través de las intensidades Raman medidas en muestras policristalinas.

		L_{33}	L_{34}	L_{43}	L_{44}	
Ión nitrato	$LiNO_3$	0,282	0,151	0,107	0,540	w_1
		0,282	-0,151	0,509	0,210	w_2
		-0,028	0,318	0,394	0,386	w_3
		0,028	0,318	0,455	0,310	w_4
	$NaNO_3$	0,263	0,182	0,045	0,549	w_1
		0,263	-0,182	0,530	0,151	w_2
		-0,032	0,318	0,388	0,391	w_3
		0,032	0,318	0,459	0,304	w_4

Ión carbonato	$CaCO_3$ (calcita)	0,298	0,155	0,143	0,564	w_1
		0,298	-0,155	0,544	0,205	w_2
		-0,088	0,324	0,317	0,488	w_3
		0,088	0,324	0,520	0,260	w_4

ción de los mismos en la expresión {94} permite plantear una ecuación de segundo grado en $|\alpha'_L|$ o $|\alpha'_p|$ y por lo tanto determinar dos soluciones individuales para $|\alpha'_L|$ y $|\alpha'_p|$. Lo que conduce a un total de ocho soluciones diferentes para cada uno de los mismos. Los valores correspondientes se muestran en la Tabla 31, en función del factor de escala \sqrt{K} debido al valor asignado 100 K para el coeficiente de scattering del modo ν_1 del K_2SO_4 .

TABLA 31

Parámetros electroópticos de enlace determinados a partir de medidas de intensidades relativas Raman en muestras policristalinas. Todas las intensidades se normalizaron respecto del valor arbitrario 100 K del modo ν_1 del K_2SO_4 (*)

		(dimensión: L^3) $ \alpha_L - \alpha_p /\sqrt{K}$	(dimensión: L^2) $ \alpha_L' /\sqrt{K}$	(dimensión: L^2) $ \alpha_p' /\sqrt{K}$	adimens. Sol. α_L'/α_p'	
Enlace N-O $LiNO_3$	1,75	5,90	2,65	2,23		w_1
		1,56	4,81	0,32		w_1
		6,37	2,35	2,72		w_1
		1,00	5,03	0,20		w_1
		3,52	3,95	0,89		w_2
		4,10	3,66	1,12		w_2
		5,90	2,65	2,23		w_2
		1,56	4,81	0,32		w_2
		4,57	3,41	1,34		w_3
		3,03	4,18	0,72		w_3
		6,37	2,35	2,72		w_3
		1,00	5,03	0,20		w_3
		3,52	3,95	0,89		w_4
		4,10	3,66	1,12		w_4
		6,37	2,35	2,72		w_4
		1,00	5,03	0,20		w_4
$NaNO_3$	2,20	7,78	2,78	2,79		w_1
		1,12	6,11	0,18		w_1
		7,49	2,96	2,52		w_1
		1,46	5,98	0,24		w_1
		5,13	4,32	1,19		w_2
		4,05	4,86	0,83		w_2
		7,49	2,96	2,52		w_2
		1,46	5,98	0,24		w_2
		7,78	2,78	2,79		w_3
		1,12	6,10	0,18		w_3
		5,82	3,96	1,47		w_3
		3,34	5,20	0,64		w_3
		5,13	4,32	1,19		w_4
		4,05	4,86	0,83		w_4
		7,49	2,96	2,52		w_4
		1,46	5,98	0,24		w_4

(continúa)

TABLA 31 (cont.)

	(dimensión: L ³) $ \alpha_{\ell} - \alpha_p /\sqrt{K}$	(dimensión: L ²) $ \alpha_{\ell}' /\sqrt{K}$	(dimensión: L ²) $ \alpha_p' /\sqrt{K}$	adimens. Sol. α_{ℓ}'/α_p'	
Enlace C-O	0,53	5,03	2,92	1,72	w ₁
CaCO ₃		2,21	4,33	0,51	w ₁
(calcita)		4,38	3,28	1,33	w ₁
		2,91	4,01	0,73	w ₁
		5,29	2,77	1,91	w ₂
		1,93	4,44	0,43	w ₂
		4,38	3,28	1,33	w ₂
		2,91	4,01	0,73	w ₂
		3,83	3,56	1,08	w ₃
		3,48	3,74	0,93	w ₃
		5,29	2,77	1,91	w ₃
		1,93	4,44	0,43	w ₃
		5,29	2,77	1,91	w ₄
		1,93	4,44	0,43	w ₄
		4,38	3,28	1,33	w ₄
		2,91	4,01	0,73	w ₄

* Experimentalmente se ha medido $S(v_1)_{LiNO_3}/S(v_1)_{K_2SO_4} = 0,74$;

$S(v_1)_{NaNO_3}/S(v_1)_{K_2SO_4} = 1,06$; $S(v_1)_{CaCO_3}/S(v_1)_{K_2SO_4} = 0,60$.

Hay que señalar que si bien los valores α_{ℓ}' , α_p' se determinan con ambigüedad de signos, el signo relativo de uno con respecto a otro ha de ser el mismo, debido a las condiciones impuestas en el valor de $|\alpha_{\ell}' - \alpha_p'|$. Esto implica valor positivo para la relación $(\alpha_{\ell}'/\alpha_p')$ y por lo tanto (epígrafe IV.3.3.) factor de despolarización menor o igual que 0,0216. Si se tienen en cuenta los valores α_{ℓ}'/α_p' tomados de la bibliografía (Tabla 24), parecen más adecuadas las soluciones de la Tabla 31 para las cuales α_{ℓ}'/α_p' es próximo a tres. Esto implicaría valores del orden de 0,02 para el factor de despolarización $\rho(v_1)$ del ión nitrato en el cristal.

Mediante las expresiones {71} se pueden establecer relaciones análogas a {80} y {81} para la determinación de las constantes de fuerza F_{11} , F_{33} , F_{34} y F_{44} en términos de coordenadas de simetría. Los valores así deducidos para las diferentes soluciones de \mathcal{L}_E , se muestran en la Tabla 32.

TABLA 32

Constantes de fuerza en término de coordenadas de simetría calculadas a través de frecuencias e intensidades Raman observadas en muestras policristalinas. Unidades: $\text{mdin}/\text{\AA}$. Coordenadas de simetría: ecuaciones {87}.

	$F_{11} (A_1)$	$F_{33} (E')$	$F_{34} (E')$	$F_{44} (E')$	
<hr/>					
Ión nitrato					
LiNO_3	10,80	10,85	-3,31	1,66	w_1
"	"	4,31	-0,32	1,66	w_2
"	"	7,04	-4,38	3,72	w_3
"	"	5,67	-3,75	3,72	w_4
NaNO_3	10,75	11,12	-3,80	1,92	w_1
"	"	3,56	-0,37	1,91	w_2
"	"	7,15	-4,55	3,73	w_3
"	"	5,54	-3,71	3,73	w_4
<hr/>					
Ión carbonato					
CaCO_3	11,75	11,06	-2,92	1,19	w_1
(Calcita)	"	3,97	-0,29	1,58	w_2
"	"	9,01	-5,18	3,66	w_3
"	"	4,62	-3,28	3,66	w_4
<hr/>					

Para la transformación de estas constantes en constantes de fuerza en términos de coordenadas internas es necesario aplicar la ecuación {83}. Análogamente al caso tetraédrico, para que la matriz U sea ortonormal es preciso introducir una coordenada redundante. La coordenada redundante introducida, que impone la condición de ligadura de que la suma de ángulos se mantenga igual a 360° es la siguiente:

$$S_4(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta(a\beta_1) + \Delta(a\beta_2) + \Delta(a\beta_3)) \quad , \quad \{105\}$$

de este modo es posible determinar las constantes de tensión e interacción entre tensiones de enlace, definidas como:

$$f_{\mu} = \frac{F_{11} + 2F_{33}}{3} \quad ; \quad f_{\mu\mu} = \frac{F_{11} - F_{33}}{3} \quad . \quad \{106\}$$

En la Tabla 33 se muestran los valores calculados para estas constantes y para las diferentes soluciones de los elementos de la matriz U , junto a los de otras referencias bibliográficas. Puede observarse que en general, los valores de la bibliografía son análogos a los determinados para las soluciones w_3 o w_4 . Los valores obtenidos por Kumar y colaboradores (47) presentan una mayor discrepancia respecto de los bibliográficos que los determinados en este trabajo. Esto lo atribuimos a los errores que afectan los datos experimentales utilizados por estos autores y que fueron comentados en el epígrafe IV.3.1.

Las constantes f_{μ} y $f_{\mu\mu}$ determinadas para la calcita presentan una mayor discrepancia respecto de las citadas en la bibliografía que las de los nitratos. Como ya ha sido se-

ñalado, esto podría atribuirse al error introducido en la determinación de la intensidad Raman experimental del modo ν_5 , por acoplamiento entre este modo y el translacional ν_8 .

TABLA 33

Constantes de fuerza, en término de coordenadas internas, calculadas a partir de frecuencias e intensidades Raman observadas en muestras policristalinas. Unidades: mdin/Å.

	f_{μ}	$f_{\mu\mu}$	
ión nitrato	6,5	1,9	ref.(76), $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ cristalino
	7,9	1,33	ref.(77) disolución
	7,96	1,21	ref.(56) disolución
	8,20		ref.(78) HNO_3 en disolución
	7,62	1,43	ref.(79) NO_3^- en pastilla KBr
LiNO_3	7,57		ref.(80) } vapor en matriz
NaNO_3	7,12		ref.(80) } de gas noble
LiNO_3	9,06	0,62	ref.(47) monocristal
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
LiNO_3	10,83	-0,02	w_1 presente trabajo
	6,47	2,16	w_2 " "
	8,29	1,25	w_3 " "
	7,38	1,71	w_4 " "
NaNO_3	11,00	-0,12	w_1 " "
	5,97	2,39	w_2 " "
	8,35	1,20	w_3 " "
	7,28	1,74	w_4 " "
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
ión carbonato	7,61	1,52	ref.(56) disolución
	11,09	0,03	w_1 presente trabajo
	6,36	2,39	w_2 " "
	9,73	0,71	w_3 " "
	6,80	2,18	w_4 " "

CAPITULO V

PERTURBACION DE LA POLARIZABILIDAD POR EFECTO DE LA RED CRISTALINA: IMPLICACIONES ESPECTROSCOPICAS

V.1. Introducción

Debido a que la polarizabilidad se encuentra en el límite entre la micro y la macrofísica, es ésta una magnitud de difícil tratamiento experimental e interpretación teórica, habiendo sido abordado su estudio tanto a través de propiedades macroscópicas -índice de refracción, propiedades dieléctricas y diamagnéticas de la materia- como de propiedades microscópicas, entre ellas las fuerzas de Van der Waals y los fenómenos de scattering elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman) de la luz. Las estimaciones de la polarizabilidad y de sus variaciones al modificar la estructura geométrica del sistema, se pueden acometer en principio mediante cálculos mecanocuánticos, pero dada la complejidad de los mismos sólo han sido aplicados en la práctica a sistemas atómicos o moleculares muy sencillos, siendo necesario proponer modelos más asequibles para el estudio de dichas magnitudes, tales como el llamado modelo aditivo en el que se admite que la polarizabilidad total es la simple suma de las polarizabilidades de las partículas que constituyen el sistema. En base a este modelo aditivo algunos autores (3-5) han efectuado estimaciones de polarizabilidades individuales de los iones constituyentes de diferentes redes cristalinas. Por el contrario, en otros casos (6-9) la hipótesis de aditividad ha sido objeto de serias críticas, por ignorar la interacción entre las unidades que constituyen la molécula o

el cristal. Este modelo aditivo se corresponde con el del "gas orientado", que considera el cristal como un simple agregado de las moléculas o iones que lo constituyen, sin tener en cuenta interacciones entre los mismos.

Hay una serie de hechos experimentales que no pueden ser explicados bajo la simple hipótesis de aditividad en ausencia de interacciones, entre los que cabe destacar los siguientes:

1°) Muchos cristales iónicos (no cúbicos) son ópticamente anisótropos, en contra de lo que indicaría la hipótesis aditiva sin interacciones, según la cual la polarizabilidad de la celdilla unidad sería isotrópica y por tanto el índice de refracción.

2°) Las simples translaciones relativas de las partículas constituyentes de una red iónica (fonones translacionales) no darían lugar a variaciones de la polarizabilidad y por tanto, no serían observables en el espectro Raman. Sin embargo, experimentalmente se observa la existencia de bandas asignables a estos fonones en el espectro, así por ejemplo, en la Tabla 34 se muestran los coeficientes de scattering relativos de los fonones externos del sulfato potásico en estado de monocristal. Estos fonones externos han de ser fundamentalmente de origen translacional, ya que la libración del ión sulfato no es activa en Raman dada su simetría esférica, que apenas está perturbada en este cristal (81). En la Tabla 34 se indican las condiciones de polarización en que fueron obtenidos los espectros. Los valores han sido normalizados respecto

del valor 100 para el coeficiente de scattering de la componente ZZ (ejes cristalográficos Wyckoff (28)) del modo interno ν_1 . Si bien la intensidad de estos fonones es débil, es medible con una relación señal/ruido de aproximadamente 50:1, puesto que las intensidades aparentes observadas son mucho mayores quedando reducidas a estos valores una vez corregidas por frecuencia, temperatura y sensibilidad espectral (véase ecuación {42}).

En el presente trabajo se aportan abundantes datos experimentales que están en notoria contradicción con la hipótesis de aditividad sin interacciones. Toda la evidencia experimental obtenida a través de la espectroscopía Raman es de que las interacciones entre las partículas polarizables son sumamente intensas, siendo de destacar los siguientes experimentos:

1°) En primer lugar se obtuvieron los espectros de una serie de mezclas binarias equimoleculares en ión sulfato, en estado de polvo policristalino, con objeto de establecer comparaciones entre las intensidades del modo de vibración interno ν_1 del ión $\text{SO}_4^{=}$ de los diferentes sulfatos. En ausencia de interacciones estas intensidades deberían ser semejantes.

Las sustancias fueron convenientemente pulverizadas y mezcladas íntimamente, obteniéndose los espectros con célula rotatoria para promediar la posible no homogeneidad de las mezclas. Las condiciones experimentales fueron análogas a las descritas en el Capítulo III mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 35, en la cual todas las intensidades han sido referidas a la del modo ν_1 del sulfato potásico arbitra-

TABLA 34

Coefficientes de scattering relativos de los modos externos del K_2SO_4 normalizados respecto del valor $S=100$ para la componente ZZ del modo interno ν_1 .

$$S = \alpha_{XX}^{\prime 2} + \alpha_{YY}^{\prime 2} + \alpha_{ZZ}^{\prime 2} + 2(\alpha_{XY}^{\prime 2} + \alpha_{XZ}^{\prime 2} + \alpha_{YZ}^{\prime 2})$$

Especie A_g		Especie B_{1g}	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	S_{obs}	$\nu(\text{cm}^{-1})$	S_{obs}
50	0,028	107	0,028
94	0,034	134	0,081
106	0,276	159	~0,148
109	0,170		
131	0,052		
166	0,166		

Especie B_{2g}		Especie B_{3g}	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	S_{obs}	$\nu(\text{cm}^{-1})$	S_{obs}
89	0,030	74	0,016
104	0,032	96	0,078
115,5	0,032	104	0,116
		142	0,420

Forma de los tensores:

$$\alpha'(A_g) = \begin{pmatrix} \alpha_{XX}' & & \\ & \alpha_{YY}' & \\ & & \alpha_{ZZ}' \end{pmatrix} \quad \alpha'(B_{1g}) = \begin{pmatrix} & \alpha_{XY}' & \\ \alpha_{XY}' & & \\ & & \end{pmatrix}$$

$$\alpha'(B_{2g}) = \begin{pmatrix} & & \alpha_{XZ}' \\ & \alpha_{XZ}' & \\ \alpha_{XZ}' & & \end{pmatrix} \quad \alpha'(B_{3g}) = \begin{pmatrix} & & \alpha_{YZ}' \\ & \alpha_{YZ}' & \\ \alpha_{YZ}' & & \end{pmatrix}$$

TABLA 35

Intensidades Raman relativas del modo ν_1 del ión sulfato, medidas en polvo policristalino con célula rotatoria.

	I	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_{\text{catión}}(\text{\AA}^3), \text{TKS}(3)$
Li_2SO_4	~39	1017	0,03
Na_2SO_4	116	993,5	0,41
K_2SO_4	100	983	1,33
Rb_2SO_4	136	976	1,98
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	150	975	2,00
Cs_2SO_4	174,5	968	3,34
Tl_2SO_4	845	958	5,20
CaSO_4	~53	1016	1,10
SrSO_4	120,5	1003	1,60
BaSO_4	145	989	2,50
PbSO_4	479,5	983	4,90

riamente considerada como 100. Como puede apreciarse, las intensidades experimentan variaciones muy importantes para los diferentes sulfatos, aumentando conforme aumenta la polarizabilidad del catión que entra a formar parte del cristal. Este rango de variación de más de un orden de magnitud es aún más destacable, si se tiene en cuenta que las frecuencias del modo ν_1 de los diferentes sulfatos tienen una fluctuación menor de un 4 % respecto del valor medio de las mismas, a lo largo de toda la serie.

2º) Por otra parte, se midieron las intensidades Raman de los fonones externos de algunos de los sulfatos mencionados en estado de monocristal. Con objeto de poder establecer com-

paraciones cuantitativas entre dichas intensidades, conviene tener en cuenta lo siguiente. Al ser los cristales X_2SO_4 ($X=K, Rb, Cs, Tl$) isoestructurales, así como YSO_4 ($Y=Ba, Sr$), con constantes de fuerza catión-anión análogas dentro de cada serie (82) sus intensidades relativas, en ausencia de interacciones, estarían determinadas en gran medida por las relaciones de masa existentes entre los cationes, tal y como ocurren en las sustituciones isotópicas en moléculas. Es decir, todos los cristales del tipo X_2SO_4 (o del YSO_4) serían pseudo-isotópicos desde el punto de vista de las intensidades Raman. Así pues, en principio cabría esperar que dichos fonones cumpliesen las reglas de invariancia isotópica (24), en particular la de la suma de intensidades. Es decir, que la suma de las intensidades de los modos externos de cada especie de simetría Γ , divididas por los cuadrados de las frecuencias correspondientes, debería ser constante en cada serie isotópica:

$$\sum_{i=1}^{\Gamma} \left(\frac{S_i}{\nu_i^2} \right) = \text{cte}; S_i = (\alpha_{XX,i}^2 + \alpha_{YY,i}^2 + \alpha_{ZZ,i}^2) + 2(\alpha_{XY,i}^2 + \alpha_{XZ,i}^2 + \alpha_{YZ,i}^2). \{107\}$$

En la Tabla 36 se muestran los valores de estas sumas para las series isoestructurales de los cristales tratados, es decir K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 y Tl_2SO_4 por una parte y $SrSO_4$ y $BaSO_4$ por otra, referidas en un caso a la intensidad de los modos del K_2SO_4 y en otro a la de los del $SrSO_4$.

Es evidente que no se cumple la regla mencionada, sino que el supuesto invariante isotópico aumenta para cada serie isoestructural conforme aumenta la polarizabilidad del catión,

TABLA 36

Valores relativos de la magnitud $\sum_{i=1}^{\Gamma} (S_i/v_i^2)$, de los fonones externos de diferentes sulfatos, determinada a partir de espectros Raman obtenidos en monocristal.

v_i es el número de ondas del fonón (cm^{-1}).

$$S_i = (\alpha_{XX,i}^{12} + \alpha_{YY,i}^{12} + \alpha_{ZZ,i}^{12}) + 2(\alpha_{XY,i}^{12} + \alpha_{XZ,i}^{12} + \alpha_{YZ,i}^{12})$$

	$\sum \left(\frac{S_i}{v_i^2} \right)_{obs}^{A_g}$	$\sum \left(\frac{S_i}{v_i^2} \right)_{obs}^{B_{1g}}$	$\sum \left(\frac{S_i}{v_i^2} \right)_{obs}^{B_{2g}}$	$\sum \left(\frac{S_i}{v_i^2} \right)_{obs}^{B_{3g}}$	Promedio $\left(\frac{\alpha_{cat.i}}{\alpha_{ref.}} \right)^2 (*)$ obs.	
K_2SO_4	1	1	1	1	1	1
Rb_2SO_4	1,9	1,8	2,3	1,4	1,8	2,2
Cs_2SO_4	5,0	7,2	5,6	4,1	5,5	6,3
Tl_2SO_4	80,5	288,0	182,8	61,4	142,0	15,3
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
$SrSO_4$	1	--	1	1	1	1
$BaSO_4$	2,8	--	3,2	5,2	3,7	2,4

(*) Polarizabilidades TKS(3).

$\alpha_{referencia}$ es la del potasio en la serie X_2SO_4 y la del estroncio en la serie YSO_4 .

pudiendo compararse "grosso modo" dicho aumento con los cuadrados de las polarizabilidades de los cationes correspondientes (Tabla 36), salvo para el Tl_2SO_4 , del que se sospecha un cierto carácter covalente del enlace Tl-O, que aumentaría este efecto.

Dado que estos resultados, junto con los de la Tabla 35, contradicen abiertamente el modelo del gas orientado y al parecer dependen fuertemente de la polarizabilidad de las par-

tículas, nos vemos obligados a admitir que existe una importante perturbación de la polarizabilidad por influencia del campo cristalino. Cabe suponer que dicha perturbación ocurre según un mecanismo de interacción de dipolo inducido, cuya teoría se desarrolla e ilustra con algunos ejemplos en los epígrafes subsiguientes.

V.2. Interacciones entre dipolos inducidos

El campo eléctrico creado por un dipolo situado en el origen de coordenadas, en un punto definido por el vector de posición \vec{r} , está dado por la expresión general (83):

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{\ddot{\vec{\mu}}}{c^2 r} + \frac{(\ddot{\vec{\mu}} + \ddot{\vec{r}})\vec{r}}{c^2 r^2} - \frac{\dot{\vec{\mu}}}{cr^2} + \frac{3(\dot{\vec{\mu}} + \dot{\vec{r}})\vec{r}}{cr^4} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} + \frac{3(\vec{\mu} + \vec{r})\vec{r}}{r^5} \quad \{108\}$$

Para distancias comprendidas entre uno y diez angström, es decir, distancias comunes a escala molecular o de separaciones típicas entre partículas vecinas de una red cristalina, los dos últimos términos de esta expresión son los que tienen más peso, pudiéndose despreciar los demás frente a los mismos. Por consiguiente, para este rango de distancias:

$$\vec{E}(\vec{r}) \simeq -\frac{\vec{\mu}(\vec{r} + \vec{r})}{r^5} + \frac{3(\vec{\mu} + \vec{r})\vec{r}}{r^5} \quad , \quad \{109\}$$

donde el producto $(\vec{\mu} + \vec{r})$ es un escalar, que por lo tanto conmuta con el vector \vec{r} :

$$\vec{r}(\vec{\mu} + \vec{r}) = \vec{r}(\vec{r} + \vec{\mu}) = \vec{r} \vec{r} + \vec{r} \vec{\mu} \quad , \quad \{110\}$$

generándose así el tensor de rango dos $\vec{r}\vec{r}^+$. De igual modo se puede operar en el primer término del segundo miembro de {109}:

$$\vec{\mu}(\vec{r}+\vec{r}) = (\vec{r}+\vec{r})\vec{\mu} = (\vec{r} \vec{r})\vec{\mu} \quad , \quad \{111\}$$

transformándose esta ecuación {109} en:

$$\vec{E}(\vec{r}) \simeq \pi \vec{\mu} \quad , \quad \{112\}$$

en que π es el tensor de campo dipolar:

$$\pi = \frac{1}{r^5} \begin{pmatrix} 3X^2-r^2 & 3XY & 3XZ \\ 3YX & 3Y^2-r^2 & 3YZ \\ 3ZX & 3ZY & 3Z^2-r^2 \end{pmatrix} \quad , \quad \{113\}$$

X,Y,Z coordenadas cartesianas del vector de posición \vec{r} .

Consideremos el sistema formado por dos partículas puntuales polarizables, 1 y 2, separadas por una distancia infinita. Cuando sobre las mismas actúa un campo eléctrico \vec{E}_0 , se inducen en ellas los momentos dipolares:

$$\vec{\mu}_1 = \alpha_1 \vec{E}_0 \quad y \quad \vec{\mu}_2 = \alpha_2 \vec{E}_0 \quad , \quad \{114\}$$

en que α_1 y α_2 son las polarizabilidades intrínsecas, o no perturbadas, correspondientes a dichas partículas. Si las partículas se acercan hasta una distancia r , cada una de las mismas va a inducir un campo adicional sobre la otra, siendo los momentos dipolares efectivos inducidos en cada una de ellas $\vec{\mu}_1^*$ y $\vec{\mu}_2^*$, que podrán definirse alternativamente como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\mu}_1^* = \alpha_1 \vec{E}_1 \\ \vec{\mu}_2^* = \alpha_2 \vec{E}_2 \end{array} \right. \quad \{115a\} \quad , \quad \text{o bien} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{\mu}_1^* = \alpha_1^* \vec{E}_0 \\ \vec{\mu}_2^* = \alpha_2^* \vec{E}_0 \end{array} \right. \quad \{115b\}$$

donde α_1^* y α_2^* son las polarizabilidades perturbadas o efectivas de las partículas y \vec{E}_1 y \vec{E}_2 los campos eléctricos efectivos que actúan sobre las mismas. Estos últimos se pueden expresar {112} como:

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \vec{E}_0 + \pi \vec{\mu}_2^* \\ \vec{E}_2 &= \vec{E}_0 + \pi \vec{\mu}_1^*\end{aligned}\quad \{116\}$$

Por otra parte, de {115a}, $\vec{E}_1 = \alpha_1^{-1} \vec{\mu}_1^*$ y $\vec{E}_2 = \alpha_2^{-1} \vec{\mu}_2^*$ y por tanto:

$$\begin{aligned}\alpha_1^{-1} \vec{\mu}_1^* &= \vec{E}_0 + \pi \vec{\mu}_2^* \\ \alpha_2^{-1} \vec{\mu}_2^* &= \vec{E}_0 + \pi \vec{\mu}_1^*\end{aligned}\quad \{117\}$$

sistema de ecuaciones que puede expresarse en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \alpha_1^{-1} & -\pi \\ -\pi & \alpha_2^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\mu}_1^* \\ \vec{\mu}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_0 \end{pmatrix}, \quad \{118\}$$

o bien, despejando los momentos dipolares inducidos efectivos:

$$\begin{pmatrix} \vec{\mu}_1^* \\ \vec{\mu}_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1^{-1} & -\pi \\ -\pi & \alpha_2^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_0 \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_0 \end{pmatrix} \quad \{119\}$$

Se obtienen, por tanto, para las polarizabilidades perturbadas α_1^* y α_2^* las expresiones:

$$\begin{aligned}\alpha_1^* &= B_{11} + B_{12} \\ \alpha_2^* &= B_{21} + B_{22}\end{aligned}\quad \{120\}$$

que son tensores de la forma:

$$\alpha_i^* = \begin{pmatrix} \alpha_{ip}^* & & \\ & \alpha_{il}^* & \\ & & \alpha_{il}^* \end{pmatrix}, \quad \{121\}$$

cuyas componentes, una vez desarrollado el cálculo, resultan ser:

$$\alpha_{ip}^* = \frac{\alpha_1 - \alpha_1 \alpha_2 r^{-3}}{1 - \alpha_1 \alpha_2 r^{-6}} \quad y \quad \alpha_{il}^* = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_1 \alpha_2 r^{-3}}{1 - 4\alpha_1 \alpha_2 r^{-6}} \quad \{122\}$$

Es decir, la componente longitudinal resulta mayor que la perpendicular, lo cual se puede visualizar según muestra la Figura 14, como una deformación de la nube electrónica.

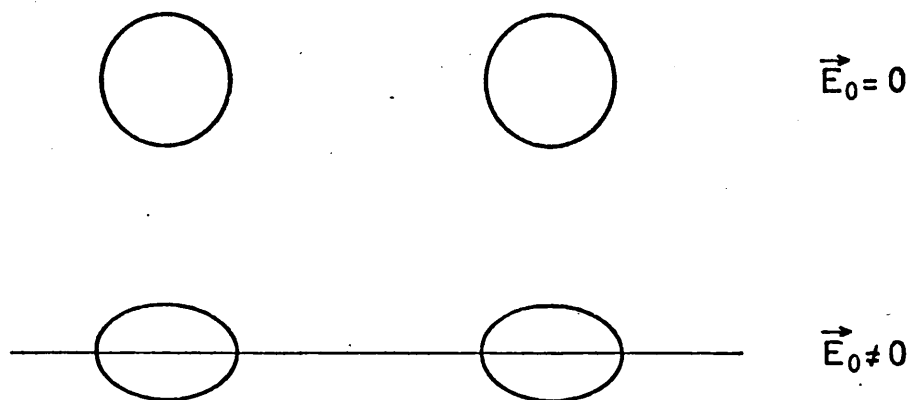


Figura 14. Deformación de la nube electrónica de dos partículas polarizables por efecto de un campo eléctrico.

Este mecanismo de interacción es fácilmente generalizable a un sistema de N partículas cada una de las cuales tenga una polarizabilidad α_i . Por analogía con las expresiones {115} el momento dipolar inducido toma la forma:

$$\vec{\mu}_i^* = \alpha_i \left[\vec{E}_0 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \pi_{ij} \vec{\mu}_j \right] \quad \{123\}$$

π_{ij} es el tensor de campo de dipolo para las partículas i, j cuya expresión es la dada en {113}. La expresión entre corchetes es, por tanto, el campo total aplicado en la partícula i , igual al campo exterior aplicado \vec{E}_0 más la suma de todos los campos inducidos en el sistema (se han omitido los efectos debidos a campos de dipolos permanentes, pues estos no afectan al momento neto inducido por un campo externo).

El desarrollo de la expresión {123} conduce a:

$$\alpha_i^{-1} \vec{\mu}_i^* - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \pi_{ij} \vec{\mu}_j = \vec{E}_0, \quad \{124\}$$

o en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \alpha_1^{-1} & -\pi_{12} & -\pi_{13} & \dots & -\pi_{1N} \\ -\pi_{21} & \alpha_2^{-1} & -\pi_{23} & \dots & -\pi_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ -\pi_{N1} & -\pi_{N2} & -\pi_{N3} & \dots & \alpha_N^{-1} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \vec{\mu}_1^* \\ \vec{\mu}_2^* \\ \dots \\ \vec{\mu}_N^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_0 \\ \dots \\ \vec{E}_0 \end{bmatrix}, \quad \{125\}$$

simplificando la notación:

$$A \vec{\mu}^* = \vec{E}_0. \quad \{126\}$$

Análogamente, si se denomina **B** a la inversa de la matriz **A**, se obtiene:

$$\vec{\mu}^* = B \vec{E}_0, \quad \{127\}$$

equivalente a las ecuaciones matriciales:

$$\vec{\mu}_i^* = \sum_{j=1}^N B_{ij} \vec{E}_0, \quad \{128\}$$

expresión en la que el coeficiente de \vec{E}_0 es precisamente la polarizabilidad perturbada de la partícula i , es decir:

$$\alpha_i^* = \sum_{j=1}^N B_{ij}. \quad \{129\}$$

El momento total inducido en el sistema será igual a

$$\vec{\mu}_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N B_{ij} \right] \vec{E}_0, \quad \{130\}$$

y el tensor de polarizabilidad del sistema:

$$\alpha_{\delta i \delta t}^* = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N B_{ij} \quad . \quad \{131\}$$

Tanto esta expresión como la expresión {129} son adecuadas para el cálculo mediante ordenador. A tal efecto se ha confeccionado el programa IPØL que, a partir de las coordenadas de los núcleos y de las polarizabilidades no perturbadas de los átomos o iones del sistema, calcula las polarizabilidades perturbadas de cada una de las partículas que constituyen la red cristalina en un entorno determinado. Efectuando este cálculo para diversas configuraciones adoptadas por el sistema en una coordenada de simetría dada, es posible deducir la derivada del tensor de polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría correspondiente.

En el caso de redes cristalinas se plantea en la práctica el problema de la elección del número de partículas N a considerar, dado que la matriz A {126} que se origina y que es necesario invertir es de dimensiones $3N \times 3N$, lo que implica una limitación del número de partículas a introducir basada en la capacidad de la memoria del ordenador disponible. En el caso concreto de este trabajo se ha llegado a 31 partículas como límite máximo. Puesto que, como se pondrá de manifiesto en el epígrafe siguiente, la polarizabilidad efectiva calculada para una partícula dada varía sensiblemente con el número de partículas perturbadoras consideradas, es conveniente proponer un procedimiento alternativo de cálculo que permita introducir cualquier número de partículas.

Si se considera de nuevo el sistema formado por dos partículas polarizables, 1 y 2, a una distancia r , la combinación de las expresiones {115} y {116} permite expresar los momentos dipolares inducidos según:

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_1^* &= \alpha_1 \vec{E}_1 = \alpha_1 (\vec{E}_0 + \pi \vec{\mu}_2^*) = \alpha_1 (\vec{E}_0 + \pi \alpha_2^* \vec{E}_0) = \alpha_1^* \vec{E}_0 \\ \vec{\mu}_2^* &= \alpha_2 \vec{E}_2 = \alpha_2 (\vec{E}_0 + \pi \vec{\mu}_1^*) = \alpha_2 (\vec{E}_0 + \pi \alpha_1^* \vec{E}_0) = \alpha_2^* \vec{E}_0\end{aligned}\quad \{132\}$$

es decir,

$$\alpha_1^* = \alpha_1 + \alpha_1 \pi \alpha_2 \quad \text{y} \quad \alpha_2^* = \alpha_2 + \alpha_2 \pi \alpha_1^* \quad , \quad \{133\}$$

lo que origina para la polarizabilidad efectiva la fórmula recurrente siguiente:

$$\alpha_1^* = \alpha_1 (1 + \pi \alpha_2 (1 + \pi \alpha_1 (1 + \pi \alpha_2 (1 + \pi \alpha_1 (\dots \quad , \quad \{134\}$$

que conduce para las componentes longitudinal y perpendicular de la polarizabilidad a las relaciones:

$$\begin{array}{l} \alpha_{1p}^* = \alpha_1 \quad \left| \begin{array}{c} -\alpha_1 \alpha_2 r^{-3} \\ +2\alpha_1 \alpha_2 r^{-3} \\ \text{Aprox. } A_0 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} +\alpha_1^2 \alpha_2 r^{-6} \\ +4\alpha_1^2 \alpha_2 r^{-6} \\ \text{Aprox. } A_1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} -\alpha_1^2 \alpha_2^2 r^{-9} \\ +8\alpha_1^2 \alpha_2^2 r^{-9} \\ \text{Aprox. } A_2 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} + \dots \\ + \dots \\ \text{Aprox. } A_3 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} + \dots \\ + \dots \\ \dots \end{array} \right| \\ \alpha_{1\ell}^* = \alpha_1 \quad \left| \begin{array}{c} -\alpha_1 \alpha_2 r^{-3} \\ +2\alpha_1 \alpha_2 r^{-3} \\ \text{Aprox. } A_0 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} +\alpha_1^2 \alpha_2 r^{-6} \\ +4\alpha_1^2 \alpha_2 r^{-6} \\ \text{Aprox. } A_1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} -\alpha_1^2 \alpha_2^2 r^{-9} \\ +8\alpha_1^2 \alpha_2^2 r^{-9} \\ \text{Aprox. } A_2 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} + \dots \\ + \dots \\ \text{Aprox. } A_3 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} + \dots \\ + \dots \\ \dots \end{array} \right| \end{array} \quad \{135\}$$

Estas series son numéricamente equivalentes a la expresión {122}. En la aproximación A_0 la traza del sistema es igual a la suma de las trazas de las componentes y la anisotropía es nula, por lo tanto coincide con el modelo del gas orientado.

En la aproximación A_1 la traza sería asimismo análoga a la obtenida para el modelo del gas orientado, sin embargo, la anisotropía sería ya diferente, dependiendo esta diferencia de un término en r^{-3} . En la aproximación A_2 y sucesivas la traza estaría afectada por un término en r^{-6} y la anisotropía por un término en r^{-3} . Esto pone de manifiesto que la anisotropía es mucho más sensible a las interacciones de corto alcance que la traza.

La velocidad de convergencia de las series expresadas en las ecuaciones {135} es extremadamente rápida, así por ejemplo para los iones cloruro y sodio, separados por una distancia de 2,67 Å (igual a la suma de radios iónicos) y considerando para las polarizabilidades no perturbadas los valores de TKS (3) $\alpha(\text{Cl}^-) = 2,97 \text{ Å}^3$ y $\alpha(\text{Na}^+) = 0,41 \text{ Å}^3$, se obtendrían para las componentes de los tensores de polarizabilidad de estos iones los valores expresados en la Tabla 37.

TABLA 37

Convergencia de las fórmulas {135} correspondiente a la pareja de iones Cl^- y Na^+ situados a una distancia de 2,67 Å.

Aprox.	Método recurrente ecuaciones {136}					Solución exacta ecuaciones {122}
	A_0	A_1	A_2	A_3	...	
$\alpha_p^*(\text{Cl}^-)$	2,97	2,91209	2,92027	2,92011	...	2,92012
$\alpha_\ell^*(\text{Cl}^-)$	2,97	3,08583	3,11855	3,11982	...	3,12021
$\alpha_p^*(\text{Na}^+)$	0,41	0,34603	0,34741	0,34719	...	0,34719
$\alpha_\ell^*(\text{Na}^+)$	0,41	0,53795	0,54346	0,54518	...	0,54528

Es decir, que por ejemplo para el ión cloruro, en la aproximación A_1 las soluciones obtenidas en este caso para las componentes perpendicular y longitudinal sólo discrepan en un 3 y 11 por mil respectivamente, respecto de los valores obtenidos sin aplicar el desarrollo en serie. En la aproximación A_2 estas discrepancias se reducirían a un 0,05 y 0,5 por mil para α_l y α_p , respectivamente.

La generalización de la expresión {134} a un sistema de N partículas, conduce a:

$$\alpha_i^* = \alpha_i \left(1 + \sum_{n \neq i}^N \pi_{in} \alpha_n \left(1 + \sum_k^N \sum_{j \neq k}^N \pi_{kj} \alpha_j \left(1 + \sum_q^N \sum_{p \neq q}^N \pi_{qp} \alpha_p \dots \right) \right) \right) \quad \{136\}$$

Para el cálculo de las derivadas de la polarizabilidad asociadas con fonones nos limitamos por razones prácticas a la aproximación A_1 , que equivale a despreciar los términos en r^{-6} , r^{-9} , etc., es decir:

$$\alpha_i^* \approx \alpha_i + \alpha_i \sum_{n \neq i}^N \pi_{in} \alpha_n \quad \{137\}$$

Las derivadas respecto de coordenadas de simetría son por tanto:

$$\left(\frac{\partial \alpha_i^*}{\partial S_t} \right) \approx \alpha_i \sum_{n \neq i}^N \left(\frac{\partial \pi_{in}}{\partial S_t} \right) \alpha_n, \quad \{138\}$$

donde $S_t = S_t(X, Y, Z)$ y $T_{in} = T_{in}(X, Y, Z)$ son las coordenadas de simetría y tensor de campo dipolar, respectivamente. De esta expresión se infiere que la simple translación relativa de las partículas (fonón translacional) puede originar variaciones sensibles de la polarizabilidad y por lo tanto, bandas observables en el espectro Raman, siendo así perfectamente explicable

la existencia del espectro Raman de fonones translacionales.

La expresión {138} muestra también que las derivadas de la polarizabilidad de un ión compuesto respecto de sus modos de vibración internos se verían afectados al estar rodeado el ión por otras partículas polarizables, ya que aparecerían derivadas de la forma $\partial \pi_{i\alpha} / \partial S_t$ no nulas. De este modo podrían también explicarse, en principio, las fuertes variaciones de intensidad observadas en modos internos y que en el modelo del gas orientado se preveían como inexistentes.

El modelo de interacción descrito, suministra un procedimiento práctico para calcular derivadas de la polarizabilidad respecto de las coordenadas de simetría, bien a partir de la expresión {129} y el programa IPØL, bien a partir de la fórmula recurrente {136}, siendo el cálculo aplicable tanto a fonones externos como a internos. Mediante estas derivadas, y suponiendo conocida la matriz \mathbb{L} de modos normales del cristal, se puede calcular el tensor derivada de la polarizabilidad respecto de las coordenadas normales y por tanto, las intensidades Raman.

El desconocimiento del campo de fuerzas de la mayoría de los cristales, obliga, por el momento, a limitar la aplicación del modelo aquí descrito a aquellos casos particulares en que a una determinada banda del espectro sea posible asignar le un fonón puro, cuyos acoplamientos con otros fonones sean despreciables. En este caso se puede expresar la intensidad Raman correspondiente, directamente en función de la derivada de la polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría

del fonón,

$$I_i^{\alpha} \left[\frac{\partial \alpha_i^*}{\partial S_i} \right]^2 \quad \{139\}$$

En los apartados que siguen se describen algunos ejemplos en que se han efectuado cálculos de intensidades a partir del modelo de perturbación propuesto, con la intención de comprobar la bondad del mismo.

V.3. Análisis de la intensidad del fonón translacional A_g del $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$

El análisis del grupo factor del cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$, D_{2h}^{24} , (Tabla 6), indica que sólo existe un fonón externo perteneciente a la especie de simetría A_g . Este fonón es de origen translacional correspondiendo a la vibración simétrica de los iones sodio a lo largo del eje Z Wyckoff, permaneciendo los iones sulfato en reposo (Figura 15). La coordenada de simetría correspondiente, (Tabla 11), es por tanto:

$$S_7^{A_g} = Z(1a) - Z(1b) - Z(2a) + Z(2b) \quad \{140\}$$

En la zona de bajas frecuencias del espectro, como ya se ha mencionado, este fonón es el único que pertenece a la especie A_g , apareciendo la componente α_{XX}^I a $159 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ y la α_{ZZ}^I a $161,5 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, no pudiendo observarse la α_{YY}^I . El fonón interno más próximo (ν_2) perteneciente a la especie A_g aparece a 450 cm^{-1} . Al existir una diferencia de 300 cm^{-1} entre sus números de ondas, se puede considerar que los acoplamientos entre estos fonones son despreciables y que la intensidad Raman del fonón translacional es expresable directamente en términos de coordenadas de simetría (ecuación {139}), sin ne-

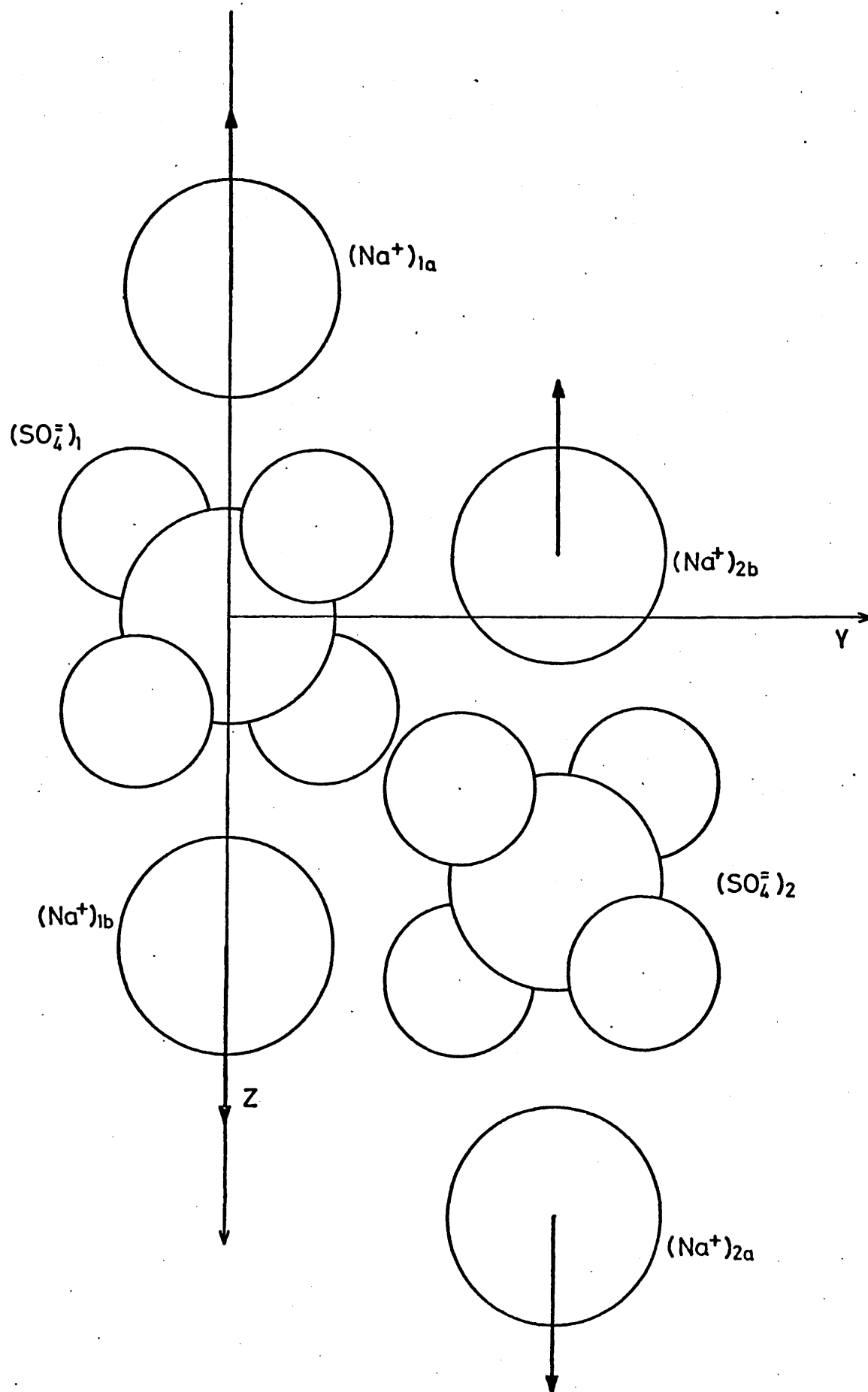


Figura 15. Fonón translacional A_g en la celdilla unidad (primitiva) del Na_2SO_4 (V). Para mayor claridad de la figura los radios iónicos se han representado menores de lo que son en realidad.

cesidad de pasar a coordenadas normales. Por lo tanto se trata de un ejemplo adecuado para la aplicación del modelo de perturbación de dipolo inducido.

El espectro Raman en estado de monocristal, obtenido en las condiciones instrumentales descritas en el Capítulo III, da lugar a la siguiente relación entre las intensidades del fonón según las diferentes condiciones de polarización:

$$I(Y(XX)Z) : I(X(YY)Z) : I(X(ZZ)Y) \\ 100 : 0 : 17$$

Dado que la componente XX es mucho más intensa que la ZZ, un ligero error en la colocación del cristal o en el ángulo del analizador, puede implicar una filtración apreciable de la intensidad de la primera en la segunda, por lo que es posible que el valor ZZ experimental pueda estar medido por exceso, siendo por el contrario altamente improbable que esté aquejado de error por defecto.

Para calcular la distribución teórica de intensidades según el modelo de perturbación de dipolo inducido, es necesario partir del conocimiento de la geometría del cristal, que ya se ha descrito en el epígrafe 1.6 (ver Figura 8) y de las polarizabilidades no perturbadas de las partículas que lo componen.

La polarizabilidad aparente del ión sulfato, de acuerdo con TKS (3) y Dorfman (84), es aproximadamente 5 \AA^3 . Sobre este valor se ajustaron una serie de soluciones para las polarizabilidades no perturbadas del azufre y del oxígeno, ha-

biéndose elegido, por comparación con otros átomos de similar número de electrones, los valores $\alpha(S)=1,0 \text{ \AA}^3$ y $\alpha(O)=0,47 \text{ \AA}^3$. En cuanto al catión sodio se ha utilizado el valor $\alpha(Na^+)=0,4 \text{ \AA}^3$, que reproduce junto a los valores $\alpha(S)$ y $\alpha(O)$ citados, el valor experimental de la polarizabilidad de la unidad estructural de Na_2SO_4 determinado por TKS (3) ($\alpha_{Na_2SO_4}=5,910 \text{ \AA}^3$).

Mediante estos datos y la ecuación {131} se determina el tensor de polarizabilidad perturbado del sistema para las coordenadas de equilibrio, a continuación modificando las coordenadas Z de los iones Na^+ en el sentido indicado por la coordenada S_7^{Ag} , se obtiene el tensor de polarizabilidad perturbado correspondiente a la nueva configuración y por diferencia de ambos se calcula el tensor derivada de la polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría S_7^{Ag} , $(\partial\alpha/\partial S_7^{Ag})$, el cual, por razones de simetría ha de ser diagonal (Tabla 13). Finalmente, las componentes de la intensidad Raman correspondientes al fonón translacional tratado son proporcionales a los cuadrados de los elementos α'_{XX} , α'_{YY} , α'_{ZZ} de este tensor.

Para el cálculo de los tensores de polarizabilidad del sistema, éste se ha considerado centrado en el catión $Na^+(1b)_1$. Dicho catión (ver Figura 8) está situado en el eje Z Wyckoff, correspondiéndole las coordenadas $(0, 0, 3,0531 \text{ \AA})$ (29) respecto del origen de la celdilla primitiva. Dada la equivalencia cristalográfica de todos los cationes sodio del cristal, sería indiferente centrar el problema en cualquier otro catión de la celdilla. En la Tabla 38, se expresan las coordenadas de equilibrio de las partículas, azufres, oxígenos y sodios,

más próximas a dicho catión $\text{Na}^+(1b)_1$, indicando la distancia que las separa del mismo. Las coordenadas están referidas al origen de la celdilla primitiva en que se encuentra el catión, representándose en la Figura 16 la proyección de dichas partículas en el plano YZ.

En cuanto al número de partículas a considerar, partimos inicialmente de un número pequeño, los seis oxígenos situados a menos de 3 Å de distancia del catión $\text{Na}^+(1b)_1$ aumentando después sucesivamente dicho número de partículas, para estudiar como afecta la inclusión de nuevas partículas en la distribución calculada de intensidades, habiéndose considerado los siguientes casos:

1) Inicialmente un total de 7 partículas, el catión $\text{Na}^+(1b)_1$ y los seis oxígenos situados a menos de 3 Å del mismo, es decir: O_2 y O_3 de $S_1(a)$; O_4 de $S_3(a)$; O_1 de $S'_3(a)$; O_4 de $S_1(b)$ y O_1 de $S'_2(b)$ (designados 2,3,4,5,6,7), obteniéndose para las intensidades de los componentes del fonón translacional A_g la relación:

$$\begin{array}{ccc} I_{XX} & : & I_{YY} & : & I_{ZZ} \\ 100 & : & 10 & : & 36 \end{array}$$

2) Se incluyen además los azufres a los que están enlazados los oxígenos anteriores (designados 8,9,10,11,12), es decir, un total de 12 partículas, obteniéndose:

$$\begin{array}{ccc} I_{XX} & : & I_{YY} & : & I_{ZZ} \\ 100 & : & 4,4 & : & 27 \end{array}$$

3) Se añaden los dos oxígenos siguientes en orden de

distancia respecto de $\text{Na}^+(1b)_1$, es decir, el oxígeno 0_3 de $S'_2(b)$ y el oxígeno 0_2 de $S_1(b)$ (designados 13 y 14), lo que da un total de 14 partículas y origina la relación:

$$\begin{array}{ccc} I_{XX} & : & I_{YY} & : & I_{ZZ} \\ 100 & : & 3 & : & 24 \end{array}$$

4) Se incluyen los dos oxígenos siguientes, oxígeno 0_4 de $S'_3(a)$ y el oxígeno 0_1 de $S_3(a)$ (designados 15 y 16), esto implica 16 partículas y corresponde a una cavidad completa de oxígenos y azufres rodeando al catión $\text{Na}^+(1b)_1$, (línea de trazos de la Figura 16). La distribución de intensidades calculada en este caso, fue

I_{XX}	:	I_{YY}	:	I_{ZZ}
100	:	1,5	:	9,4

5) Se incluyen los dos primeros oxígenos en orden de distancias crecientes, ya situados fuera de la cavidad anterior, es decir, oxígenos 0_1 y 0_4 de $S_1(a)$ (designados 17 y 18), serían 18 partículas y se obtendría:

$$\begin{array}{ccc} I_{XX} & : & I_{YY} & : & I_{ZZ} \\ 100 & : & 4 & : & 3,4 \end{array}$$

6) Se consideran 18 partículas nuevamente, pero en lugar de los dos oxígenos mencionados en el caso 5) los dos cationes sodio $\text{Na}^+(1a)_3$ y $\text{Na}^+(1a)'_3$ (designados 19 y 20), que en realidad están más próximos al catión $\text{Na}^+(1b)_1$ que los oxígenos anteriores. Dichos cationes se mueven, para este modo translacional A_g , en sentido contrario que el $\text{Na}^+(1b)_1$, la relación que se obtendría en este caso para las intensidades sería:

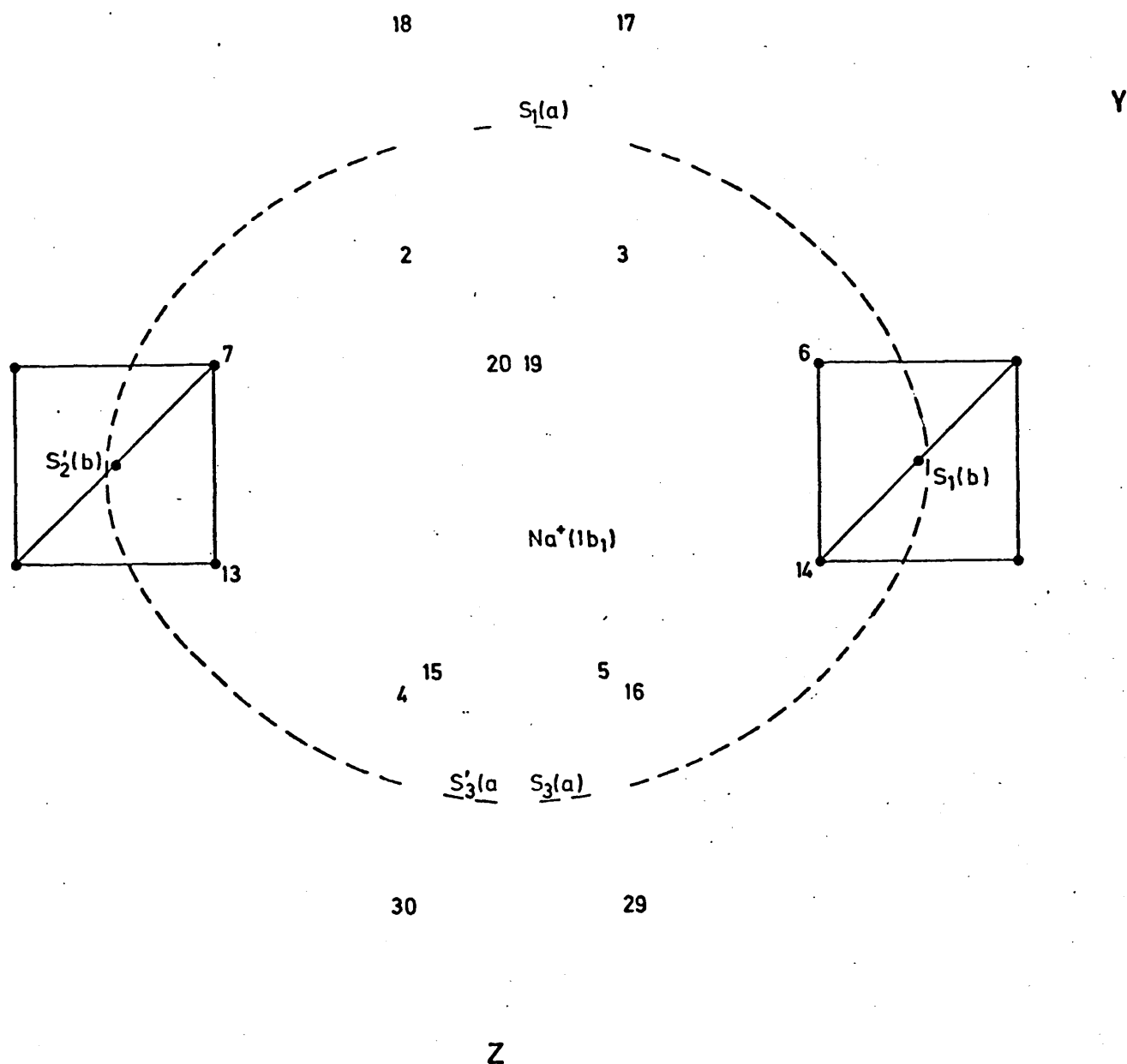


Figura 16. Proyección en el plano YZ de los elementos del cristal $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ más próximos al catión $\text{Na}^+(1b)_1$. Para mayor claridad de la figura, dichos elementos se han representado puntuales.

$$\begin{array}{l} I_{XX} : I_{YY} : I_{ZZ} \\ 100 : 0,2 : 10 \end{array}$$

7) 20 partículas, considerando simultáneamente las incluídas en los casos 5 y 6, se obtendría:

$$\begin{array}{l} I_{XX} : I_{YY} : I_{ZZ} \\ 100 : 0,2 : 4,7 \end{array}$$

8) Añadiendo las partículas (Tabla 39), no incluídas anteriormente y que forman para $\text{Na}^+(1a)_3$ y $\text{Na}^+(1a)_3^!$ una envolvente análoga a la considerada en el caso 2) para $\text{Na}^+(1b)_1$. El número de partículas se eleva a 28 originándose la distribución de intensidades siguiente:

$$\begin{array}{l} I_{XX} : I_{YY} : I_{ZZ} \\ 100 : 1,4 : 15 \end{array}$$

9) Incluyendo los oxígenos O_3 de $S_3(a)$ y O_2 de $S_3^!(a)$ (designados 29 y 30) que son los siguientes en orden de proximidad respecto de $\text{Na}^+(1b)_1$, pero que ya están fuera de la envolvente anterior. En este caso se consideran, pues, 30 partículas obteniéndose para las intensidades la relación:

$$\begin{array}{l} I_{XX} : I_{YY} : I_{ZZ} \\ 100 : 1,8 : 27 \end{array}$$

Resumiendo los resultados obtenidos en los casos anteriores, se puede concluir que la distribución calculada está de acuerdo con la experimental $I_{XX}:I_{YY}:I_{ZZ}=100:0:17$ especialmente en los casos 4, 6 y 8 en que no se omiten las partículas que rompan la simetría local en torno al catión Na^+ . Por lo tanto, la interacción de dipolo inducido parece ser la contri-

bución principal a la intensidad Raman de los fonones translacionales, como se presumía a partir de las consideraciones expuestas en el apartado V.2.

La distribución de intensidades calculadas varía sensiblemente con el número de partículas considerado, pudiéndose apreciar que los valores calculados para las intensidades se aproximan más a los experimentales cuanto más próxima sea la simetría considerada a la local en torno al catión $\text{Na}^+(1b)_1$ (en que se ha centrado el problema). Dado que existe una limitación del número de partículas a considerar basada en la capacidad del ordenador disponible, concretamente en este trabajo se ha llegado al límite máximo de 31 partículas con un ordenador IBM 360, modelo 44, para muchas simetrías cristalinas no es posible introducir el número de partículas deseable para reproducir la simetría local. Por lo tanto, es más aconsejable utilizar el desarrollo en serie descrito en el epígrafe V.2, que permite considerar un número cualquiera de partículas.

V.4. Interpretación de las intensidades relativas del fonón translacional F_{2g} de algunos cristales con estructura de fluorita

La estructura de la fluorita, F_2Ca , corresponde (85) a una red espacial cúbica centrada en caras. Cada ión calcio está en el centro de ocho iones flúor situados en los vértices de un cubo y cada ión flúor está situado en el centro de un tetraedro en cuyos vértices hay cuatro iones calcio. En la Figura 17 se representa la proyección de la red sobre una

TABLA 38

Coordenadas de los elementos del cristal de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ más próximos al catión $\text{Na}^+(\text{1b})_1$, referidas al origen de la celdilla unidad en que se encuentra dicho catión (29)

Atomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)	D(Å) *	Designación
$\text{Na}^+(\text{1b})_1$	0	0	3,0531	0	1
$\text{S}_1(\text{a})$	0	0	0	3,053	8
O_1	0,8514	0,8342	-0,8708	4,100	17
O_2	0,8514	-0,8342	0,8708	2,487	2
O_3	-0,8514	0,8342	0,8708	2,487	3
O_4	-0,8514	-0,8342	-0,8708	4,100	18
$\text{S}_3(\text{a})$	2,9298	0	4,9085	3,468	9
O_1	3,7812	0,8342	4,0377	3,995	16
O_2	3,7812	-0,8342	5,7793	4,730	
O_3	2,0784	0,8342	5,7793	3,520	29
O_4	2,0784	-0,8342	4,0377	2,446	4
$\text{S}_3^1(\text{a})$	-2,9298	0	4,9085	3,468	10
O_1	-2,0784	0,8342	4,0377	2,446	5
O_2	-2,0784	-0,8342	5,7793	3,520	30
O_3	-3,7812	0,8342	5,7793	4,730	
O_4	-3,7812	-0,8342	4,0377	3,995	15
$\text{S}_1(\text{b})$	1,4649	3,0761	2,4540	3,459	11
O_1	2,3163	3,9103	1,5832	4,780	
O_2	2,3163	2,2419	3,3248	3,230	14
O_3	0,6135	3,9103	3,3248	3,970	
O_4	0,6135	2,2419	1,5832	2,750	6
$\text{S}_2^1(\text{b})$	1,4649	-3,0761	2,4540	3,459	12
O_1	-0,6135	-2,2419	1,5832	2,750	7
O_2	-0,6135	-3,9103	3,3248	3,970	
O_3	-2,3163	-2,2419	3,3248	3,230	13
O_4	-2,3163	-3,9103	1,5832	4,780	
$\text{Na}^+(\text{1a})_3$	2,9298	0	1,8554	3,165	19
$\text{Na}^+(\text{1a})_3^1$	-2,9298	0	1,8554	3,165	20
$\text{Na}^+(\text{1a})_1$	0	0	6,7339	3,681	
$\text{Na}^+(\text{2b})_3^1$	-1,4649	3,0761	4,3097	3,630	
$\text{Na}^+(\text{2b})_4^1$	1,4649	-3,0761	4,3097	3,630	

* D, distancia de la partícula respecto del catión $\text{Na}^+(\text{1b})_1$.

TABLA 39

Coordenadas de los elementos del cristal de --
 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ más próximas a los cationes $\text{Na}^+(1a)_3$ --
y $\text{Na}^+(1a)'_3$ y referidas al origen de la celdilla -
unidad en que está situado el catión $\text{Na}^+(1b)_1$ (29)

Partícula	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	D(Å) (a)	Designación
$\text{Na}^+(1a)_3$	2,9298	0	1,8554	0	19
$S_1(a)$	0	0	0	3,468	8
O_1	0,8514	0,8342	-0,8708	2,450	17
$S_1(a)'$	5,8596	0	0	3,468	21
O_4	5,0082	0,8342	0,9846	2,450	22
$S_1(b)$	1,4649	3,0761	2,4540	3,459	11
O_2	2,3163	2,2419	3,3248	2,750	14
$S_2''(b)$	4,3947	-3,0761	2,4540	3,459	23
O_3	3,5433	-2,2419	3,3248	2,750	24
$S_3(a)$	2,9298	0	4,9085	3,053	9
O_1	3,7812	0,8342	4,0377	2,487	16
O_4	2,0784	-0,8342	4,0377	2,487	4
				D' (Å) (b)	
$\text{Na}^+(1a)'_3$	-2,9298	0	1,8554	0	20
$S_1(a)$	0	0	0	3,468	8
O_4	-0,8541	-0,8342	-0,8708	2,450	18
$S_1''(a)$	-5,8596	0	0	3,468	25
O_1	-5,0082	0,8342	0,9846	2,450	26
$S_1'(b)$	-4,3947	3,0761	2,4540	3,459	27
O_2	-3,5433	2,2419	3,3248	2,750	28
$S_2'(b)$	-1,4649	-3,0761	2,4540	3,459	12
O_3	-2,3163	-2,2419	3,3248	2,750	13
$S_3'(a)$	-2,9298	0	4,9085	3,053	10
O_1	-2,0784	0,8342	4,0377	2,487	5
O_4	-3,7812	-0,8342	4,0377	2,487	15

(a) D distancia de la partícula respecto del catión $\text{Na}^+(1a)_3$.

(b) D' " " " " " " " $\text{Na}^+(1a)'_3$.

de las caras del cubo. El grupo espacial correspondiente es el O_h^5 (Fm3m) existiendo cuatro unidades de F_2Ca en la celdilla

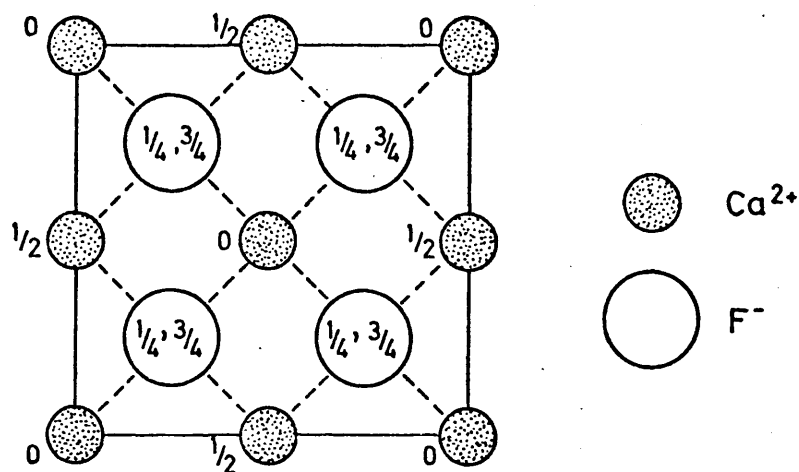


Figura 17. Proyección de la red de fluorita sobre una cara del cubo.

unidad. Las posiciones cristalográficas definidas por los vectores:

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

son equivalentes. Existe por tanto una sola unidad de F_2Ca en la celdilla primitiva, siendo las coordenadas de los iones (0,0,0) para el calcio, (1/4, 1/4, 1/4) para uno de los flúor (flúor a) y (3/4, 3/4, 3/4) para el otro flúor (flúor b). Las dimensiones de las constantes de red de los cristales aquí estudiados se dan en la Tabla 40 (86).

TABLA 40

Dimensiones de la constante de red (86)
de cristales con estructura de fluorita

Cristal	a (Å)
F_2Ca	$5,462 \pm 3$
F_2Sr	$5,796 \pm 3$
F_2Ba	$6,196 \pm 3$

La aplicación del análisis del grupo factor a la clasificación de los fonones de estos cristales da para $|\vec{k}|=0$:

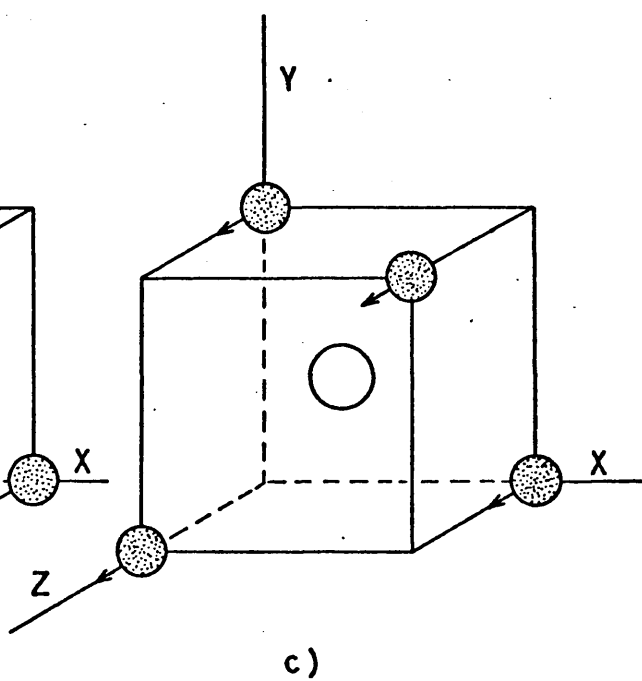
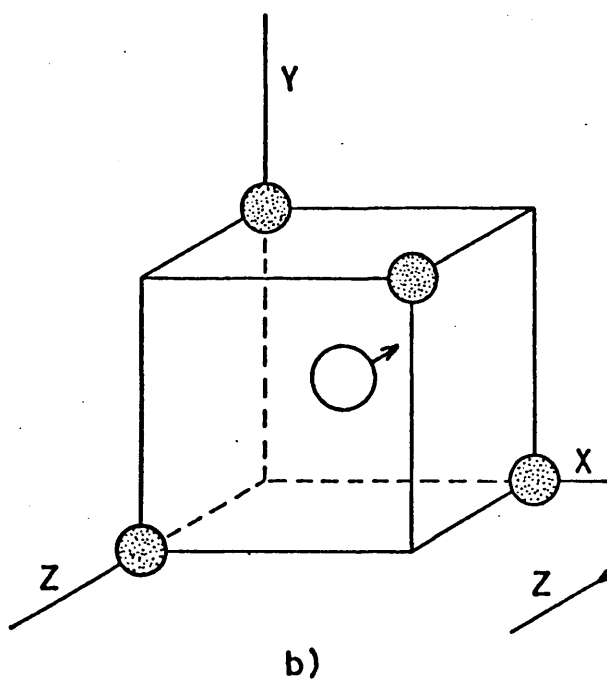
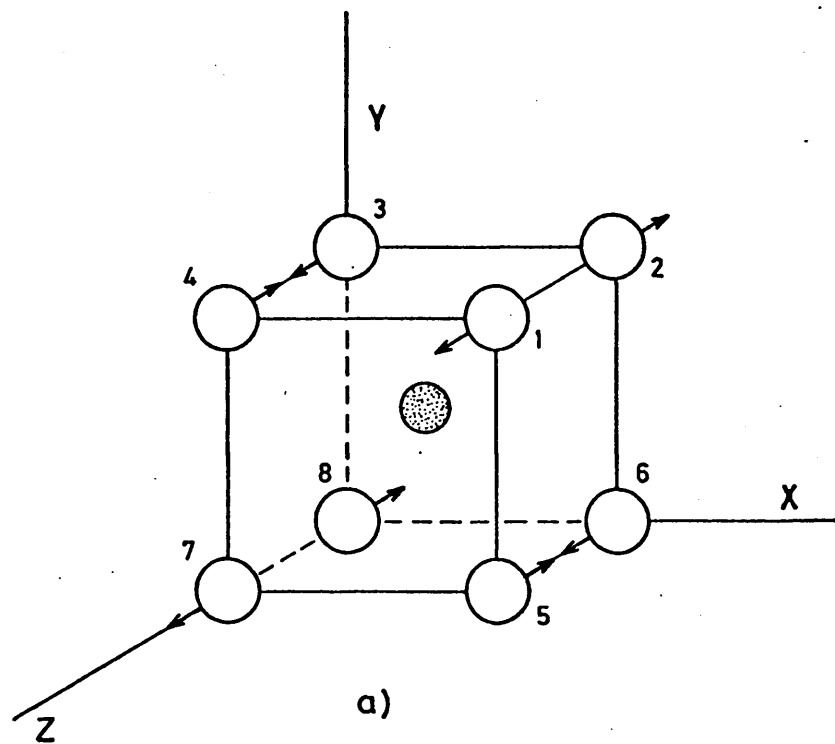
$$\Gamma = F_{1u}(IR) + F_{2g}(R) \quad , \quad \{141\}$$

es decir, que sólo existe un fonón activo en el espectro Raman de primer orden. Una de las componentes de este fonón triplemente degenerado (F_{2g}) corresponde al movimiento translacional de las dos subredes de flúor a lo largo del eje Z, permaneciendo el catión en reposo (87) (ver Figura 18). La coordenada de simetría correspondiente es:

$$S_Z(F_{2g}) = \Delta Z_1 - \Delta Z_2 + \Delta Z_3 - \Delta Z_4 - \Delta Z_5 + \Delta Z_6 - \Delta Z_7 + \Delta Z_8, \quad \{142\}$$

donde los subíndices se refieren a los ocho iones flúor que rodean un catión.

La existencia de un solo fonón en el espectro de primer orden implica la imposibilidad de acoplamiento, por lo tanto, el cálculo de intensidades Raman relativas de cristales con estructura de fluorita, es un ejemplo adecuado para



 Iones calcio
  Iones fluor

Figura 18. Fonón translacional F_{2g} de las fluoritas.

la verificación del modelo de interacción de dipolo inducido descrito en el apartado V.2. Con este fin se midieron las intensidades Raman de los espectros obtenidos (ver Figura 19), en mezclas equimoleculares de F_2Ca , F_2Sr y F_2Ba , en las condiciones experimentales descritas en el Capítulo III, empleando célula rotatoria para promediar la posible no homogeneidad de las mezclas. Las intensidades relativas observadas una vez corregidas por sensibilidad espectral y factor de rendija, se muestran en la Tabla 41.

El cálculo de intensidades Raman predichas por el modelo de interacción de dipolo inducido, se ha efectuado según la formulación recurrente propuesta en el epígrafe V.2. En el caso de fonones translacionales, es conveniente sustituir en la ecuación {138}

$$(\partial \alpha_i^* / \partial S_t) \approx \alpha_i \sum_{n \neq i} (\partial \pi_{in} / \partial S_t) \alpha_n$$

la expresión de la derivada $(\partial \pi_{in} / \partial S_t)$:

$$\frac{\partial \pi_{in}}{\partial S_t} = \frac{\partial \pi_{in}}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial S_t} + \frac{\partial \pi_{in}}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial S_t} + \frac{\partial \pi_{in}}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial S_t}, \quad \{143\}$$

obteniéndose la ecuación:

$$\frac{\partial \alpha_i^*}{\partial S_t} = \alpha_i \sum_{n \neq i} \alpha_n \left\{ \frac{\partial \pi_{in}}{\partial Z_n}, \frac{\partial \pi_{in}}{\partial Y_n}, \frac{\partial \pi_{in}}{\partial Z_n} \right\} \begin{bmatrix} \frac{\partial X_n}{\partial S_t} \\ \frac{\partial Y_n}{\partial S_t} \\ \frac{\partial Z_n}{\partial S_t} \end{bmatrix}, \quad \{144\}$$

que resulta más adecuada a efectos de cálculo.

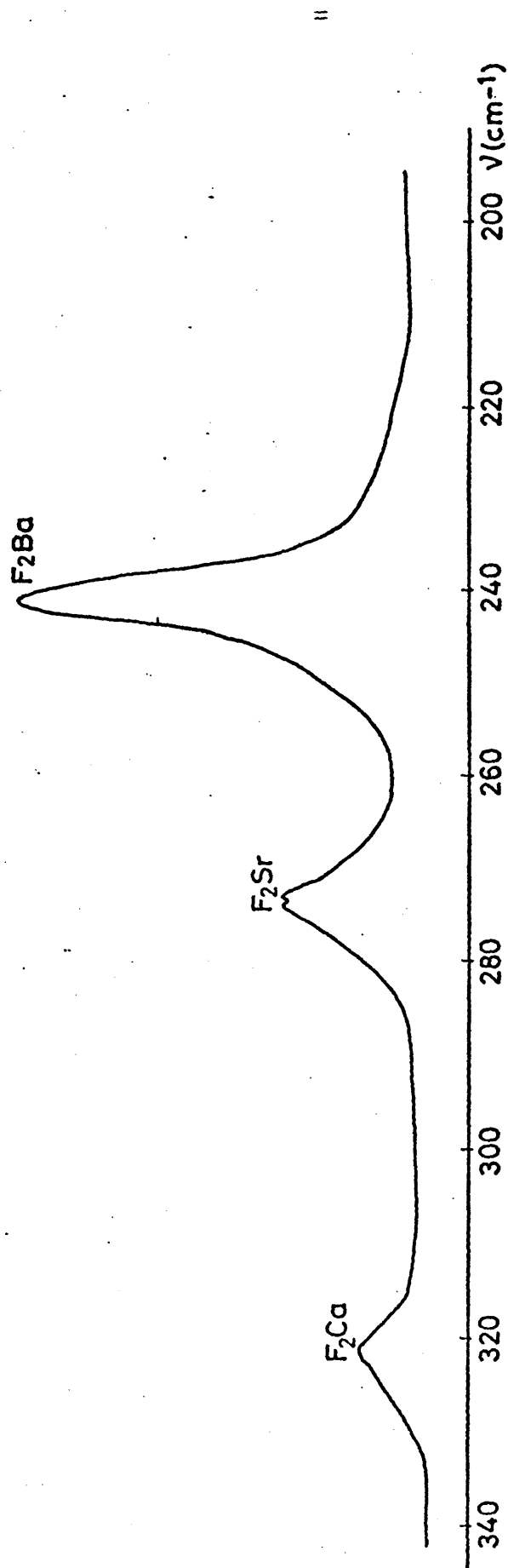


Figura 13. Espectro Raman observado en una muestra equimolecular de $F_2Ca:F_2Sr:F_2Ba$ en estado de polvo cristalino

$$I_{obs} \propto \sigma(\nu) R(\nu) \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} \frac{10Y^{1/2}}{[1 - \exp(-hc\nu/kT)]}$$

La intensidad del fonón translacional F_{2g} correspondiente a la fluorita F_2M ($M=Ca, Sr, Ba$), será proporcional a la derivada de la polarizabilidad efectiva del compuesto F_2M respecto de la coordenada de simetría del fonón $(\partial\alpha^*(F_2M)/\partial S_Z)$. Este valor se puede descomponer según:

$$\frac{\partial\alpha^*(F_2M)}{\partial S_Z} = \frac{\partial\alpha^*(M)}{\partial S_Z} + \frac{\partial\alpha^*(F(a))}{\partial S_Z} + \frac{\partial\alpha^*(F(b))}{\partial S_Z} , \quad \{145\}$$

calculándose el valor de cada uno de los términos a través de la expresión {144}.

En este caso, las derivadas $\partial X_h/\partial S_t$, $\partial Y_h/\partial S_t$ son iguales a cero. En cuanto a la derivada $\partial Z_h/\partial S_t$, dada la forma de la coordenada S_Z {142}, es igual a +1 ó -1 según que el ión correspondiente se desplace en el sentido positivo o negativo del eje Z. Así pues, para los iones flúor representados en la Figura 18 (caso a)

$$\frac{\partial Z_h}{\partial S_t} = \begin{cases} +1 & \text{para } h = 1, 3, 6, 8 \\ -1 & \text{para } h = 2, 4, 5, 7 \end{cases} . \quad \{146\}$$

Los cationes permanecen en reposo, pero a efectos de perturbación la situación sería análoga a que se desplazasen en sentido contrario que los iones flúor a los que circundan, permaneciendo éstos en reposo. Así, por ejemplo, en la Figura 18, la situación real sería la expresada en el caso b), que es equivalente al caso c). Para los cationes representados en esta figura, la derivada $\partial Z_h/\partial S_Z$ sería positiva. Para los que circundan a un flúor que se mueva en sentido contrario, $\partial Z_h/\partial S_Z$ sería negativa.

Por último para la derivada $\partial\pi/\partial Z$ se obtiene:

$$\frac{\partial\pi}{\partial Z} = r^{-5} \begin{pmatrix} -2Z & 0 & 3X \\ & -2Z & 3Y \\ & & 4Z \end{pmatrix} - 5 r^{-7} Z \begin{pmatrix} 2X^2 - Y^2 - Z^2 & 3XY & 3XZ \\ & 2Y^2 - X^2 - Z^2 & 3YZ \\ & & 2Z^2 - X^2 - Y^2 \end{pmatrix} \quad \{147\}$$

La sustitución en la ecuación {143} de este valor y de los de la derivada $\partial Z_k / \partial S_Z$, para los ocho flúor que rodean un catión y los cuatro cationes que rodean a cada uno de los dos flúor que constituyen la celdilla unidad, conduce, particularizando al fluoruro de calcio, a la relación:

$$\frac{\partial \alpha^*(F_2Ca)}{\partial S_Z} = (-240) \alpha_{Ca} \alpha_F a^{-4} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \{148\}$$

donde a es la constante de red. Es de destacar el hecho de que la forma del tensor de simetría obtenido es la correspondiente a la especie $F_{2g}(Z)$ del grupo O_h (34).

En esta estructura la expresión general para un número mayor de partículas interaccionantes, es decir, sumando sobre k l m, sólo modifica los coeficientes constantes, pero no la dependencia respecto de α_{Ca} , α_F o de la constante de red, por lo tanto, en general, se obtiene:

$$\frac{\partial \alpha^*(F_2Ca)}{\partial S_Z} \propto \alpha_{Ca} \alpha_F a^{-4} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad \{149\}$$

La expresión correspondiente para la intensidad Raman (Stokes) sería:

$$I(F_2Ca) \propto \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \alpha_F^2 \alpha_{Ca}^2 a^{-8}, \quad \{150\}$$

donde ν_0 es el número de ondas de la radiación excitatriz y ν

el número de ondas del fonón F_{2g} .

Relaciones análogas se determinan para $F_2\text{Sr}$ y $F_2\text{Ba}$, obteniéndose, para igual número de partículas consideradas, los mismos coeficientes de proporcionalidad que para el $F_2\text{Ca}$. Por lo tanto en la aproximación que supone la expresión {137}, las intensidades Raman relativas de los fonones de estos cristales son independientes del número de partículas que se consideren.

En la Tabla 41 se muestran los valores de las intensidades calculadas referidas a la del $F_2\text{Ca}$. En un caso se tomaron como polarizabilidades no perturbadas de los iones las de Pauling (88) y en otro las de Tessman, Kahn y Shockley (TKS) (3). Conviene mencionar que los valores de Pauling fueron obtenidos en iones gaseosos a partir del efecto Stark cuadrático, por ello es razonable pensar que sean más próximos a los valores no perturbados que las de TKS, que se obtuvieron descomponiendo las polarizabilidades determinadas experimentalmente en el cristal en suma de polarizabilidades de iones constituyentes, asumiendo la hipótesis de aditividad, y que según reconocen los propios autores (TKS) posiblemente correspondan en realidad a polarizabilidades perturbadas. La concordancia entre los valores calculados de intensidades relativas utilizando las polarizabilidades de Pauling, con los determinados experimentalmente, es francamente satisfactoria, por lo que nuevamente parece confirmarse que el mecanismo de activación de los fonones translationales ocurre a través de una interacción de dipolo inducido entre las diferentes unidades que componen la red cristalina.

TABLA 41

Intensidades Raman relativas del fonón translacional F_{2g} de las fluoritas

Cristal	$\nu(\text{cm}^{-1})$ (89)	$I_{\text{experimental}}$	$I_{\text{calculada}}$	
		(a)	(b)	(c)
$F_2\text{Ba}$	241	$6,60 \pm 0,30$	6,19	2,85
$F_2\text{Sr}$	285,5	$2,40 \pm 0,10$	2,51	1,80
$F_2\text{Ca}$	322	1,00	1,00	1,00

$$(a) \quad I_{\text{exp}}(F_{2M}) \propto \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} \frac{\alpha_{XY}^{12}}{N_d}$$

donde:

- ν número de ondas del fonón Raman.
- ν_0 número de ondas de la radiación excitatriz.
- α_{XY}^1 derivada del tensor de polarizabilidad del cristal F_{2M} respecto de la coordenada de simetría S_Z ,
 $\alpha_{XY}^1 = \partial \alpha_{XY}^0(F_{2M}) / \partial S_Z$.
- N_d Factor de población, en este caso (transición Stokes)
 $N_d = 1 - \exp(-h\nu/kT)$.

(b) Utilizando polarizabilidades de Pauling (88); $\alpha_F = 1,04 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{Ca} = 0,47 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{Sr} = 0,86 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{Ba} = 1,55 \text{ \AA}^3$.

(c) Utilizando polarizabilidades de TKS (3); $\alpha_F = 1,04 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{Ca} = 1,1 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{Sr} = 1,6 \text{ \AA}^3$; $\alpha_{Ba} = 2,5 \text{ \AA}^3$.

V.5. Intensidades relativas del modo interno ν_1 en diferentes sulfatos

El modo ν_1 , que se observa en distintos sulfatos en el intervalo $960-1015 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a la especie de simetría A_g del grupo puntual T_d , correspondiendo a la tensión totalmente simétrica del enlace S-O. Para n grupos sulfato en la celdilla primitiva, la coordenada de simetría S_1^{Ag} que lo define, se expresa (Tabla 10) como:

$$S_1^{Ag} = \sum_{i=1}^n q_{1,i} \quad , \quad \{151\}$$

con $Q_1 = (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3 + \Delta d_4)$, d_j = distancia de enlace S-O_j.

Para los sulfatos aquí tratados, la relación entre las intensidades Raman observadas en el monocristal en sus componentes XX, YY, ZZ es la unidad, dentro del error experimental, lo que indica la ausencia de acoplamientos importantes con otros fonones. Se puede, por lo tanto, considerar sin mucho error que la intensidad es proporcional al cuadrado de la derivada de la polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría S_1^{Ag} .

Mediante el modelo de interacción de dipolo descrito en el apartado V.2., se ha intentado explicar la relación entre las intensidades observadas del modo ν_1 de diferentes sulfatos (expresada en la Tabla 35) dentro de cada serie isoestructural, habiéndose considerado compuestos con la estructura del sulfato potásico X_2SO_4 (X=K, Rb, Cs, Tl) y compuestos con la estructura del sulfato de estroncio YSO_4 (Y=Sr, Ba, Pb). Para efectuar dicho cálculo se requieren, según el modelo propuesto, los datos cristalográficos que se muestran en la Tabla 42, así como las coordenadas de los núcleos dadas en las referencias especificadas en dicha Tabla.

Hay que tener en cuenta que para los compuestos X_2SO_4 aquí considerados, los dos cationes son cristalográficamente diferentes, correspondiéndoles por tanto, diferentes polarizabilidades efectivas en el cristal. En la Figura 20 se muestra la proyección sobre el plano YZ de la celdilla unidad del sulfato potásico. Como se aprecia en la misma los dos cationes son cristalográficamente distintos, designándoles con la notación I y II.

TABLA 42

Datos Cristalográficos

Cristal	Grupo Espacial	Celdilla unidad (Å)	d_{S-O} (Å) (promedio)	Referencias
K_2SO_4	D_{2h}^{16}	7,476 5,763 10,071	1,47	(81)
Rb_2SO_4	D_{2h}^{16}	7,801 5,965 10,416	1,50	(28)
Cs_2SO_4	D_{2h}^{16}	8,198 6,218 10,884	1,49	(28)
Tl_2SO_4	D_{2h}^{16}	7,821 5,934 10,630	1,50	(90)
$SrSO_4$	D_{2h}^{16}	8,377 5,350 6,873	1,52	(91)
$BaSO_4$	D_{2h}^{16}	8,936 5,496 7,101	1,50	(91)
$PbSO_4$	D_{2h}^{16}	8,482 5,367 7,024	1,46	(91)

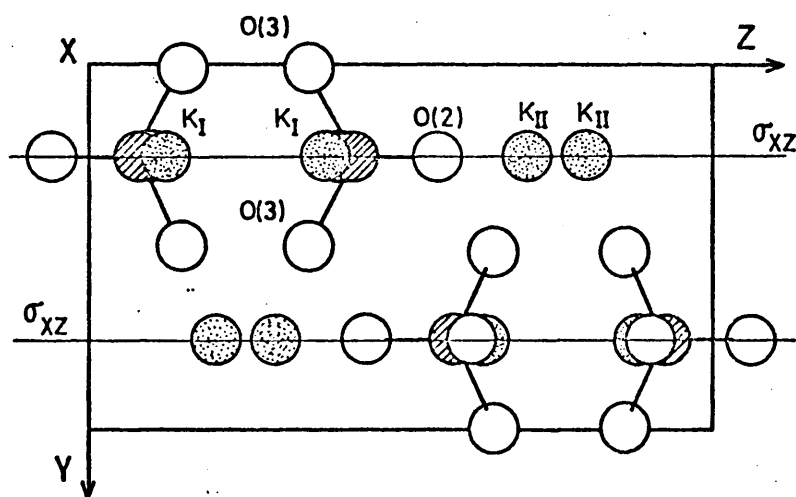


Figura 20. Proyección de la celdilla unidad del sulfato potásico en el plano YZ.

Por último, y de acuerdo con la expresión {129}, son necesarias las polarizabilidades no perturbadas de los diferentes iones que constituyen la red cristalina. Con el criterio

mencionado en el epígrafe V.3., se han tomado los valores $\alpha(S)=1 \text{ \AA}^3$ y $\alpha(O)=0,7 \text{ \AA}^3$ para las polarizabilidades de azufre y oxígeno respectivamente. Las polarizabilidades no perturbadas de los cationes fueron ajustadas mediante el modelo de interacción de dipolo inducido, expresión {131}, a partir de las polarizabilidades determinadas experimentalmente por TKS (3) en una serie de haluros en estado cristalino. Las polarizabilidades así ajustadas se muestran en la Tabla 43 junto a otras tomadas de la bibliografía.

TABLA 43

Polarizabilidades electrónicas de los cationes (\AA^3)

K^+	Rb^+	Cs^+	Tl^+	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}	
0,83	1,40	2,42	--	0,86	1,55	--	Pauling (88)
0,88	1,56	2,56	--	0,86	1,68	--	Fajans y Joos (92)
0,87	1,81	2,79	--	1,42	--	--	Born y Heisenberg (93)
1,33	1,98	3,34	5,2	1,6	2,50	4,9	TKS (3)
1,149	1,707	2,789	--	--	--	--	Jaswal y Sharma (4)
1,21	1,79	2,76	3,85	1,36	2,20	2,95	Presente trabajo

La variación de la polarizabilidad de la unidad estructural M_nSO_4 , $\partial\alpha/\partial S_1$, que ocurre en el modo interno ν_1 se puede imaginar como suma de dos contribuciones, una correspondiente a la variación de la polarizabilidad intrínseca covalente del enlace S-O del ión sulfato, α'_{cov} , que sería independiente de si el ión se encuentra libre o formando parte de una

red cristalina y otra de interacción, α_1^* , función de los cationes circundantes y de la geometría, y por tanto diferente para cada cristal.

Para evaluar esta contribución de interacción, en principio, habría que tener en cuenta la perturbación que ejercen los diferentes elementos de la red cristalina entre sí. Sin embargo, dada la existencia de enlaces covalentes entre el azufre y los oxígenos que constituyen el ión sulfato, la perturbación detectada por cada una de estas partículas es fundamentalmente la proveniente de aquellas con que se encuentra enlazada covalentemente, es decir, aproximadamente la misma que se detectaría en el ión sulfato libre. Por ello, se ha considerado más oportuno incluir la variación de la polarizabilidad que origina esta perturbación en la contribución covalente α_{cov}' . A tal efecto, se hizo un cálculo previo que confirmó como más adecuada esta suposición en base a los valores que se obtuvieron para las variaciones de la contribución covalente α_{cov}' . De este modo la derivada de la polarizabilidad respecto de la coordenada de simetría S_1^{Ag} se puede expresar como:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial S_1}\right)^{MnSO_4} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial S_1}\right)_{cov}^{SO_4} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \alpha^*}{\partial S_1}\right)_{interacción}^{cationes(i)} \quad \{152\}$$

Para evaluar el segundo miembro de esta ecuación se hizo uso del programa IPOL y de los datos de las Tablas 42 y 43, así como de las coordenadas de los núcleos especificadas en las referencias señaladas en la Tabla 42. De este modo se calcularon los tensores de polarizabilidad efectiva de los

caciones en el cristal para diferentes configuraciones del sistema asociadas a la coordenada de simetría S_1^{Ag} , habiéndose considerado el efecto ejercido por todas las partículas comprendidas en una esfera de 5 Å de radio en torno a los cationes. A través de estos tensores de polarizabilidad efectiva se calcularon las variaciones que experimenta el invariante tensorial $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha} = 1/3(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ})$, en la coordenada de simetría S_1^{Ag} (la anisotropía de estos tensores es nula por razones de simetría). En la Tabla 44 se expresan los valores así calculados para este invariante, $\bar{\alpha}_1$ y su derivada $\bar{\alpha}_1'$, para los cationes que forman parte de los diferentes sulfatos tratados y en diferentes configuraciones del sistema asociadas a la coordenada de simetría S_1^{Ag} , es decir, diferentes valores del enlace S-O.

Dada la forma del tensor correspondiente a la especie A_g del grupo D_{2h} (Tabla 13) y teniendo en cuenta las consideraciones expuestas al comienzo del presente apartado, la intensidad Raman del modo ν_1 se puede expresar como proporcional al cuadrado del invariante $\bar{\alpha}_1'$ del tensor de simetría correspondiente, es decir:

$$I(Q_1)_{MnSO_4} \propto \bar{\alpha}_1'^2, \quad \{153\}$$

que teniendo en cuenta la ecuación {152}, da lugar a

$$I(Q_1)_{MnSO_4} \propto \left[(\bar{\alpha}_{cov}')^{SO_4} + \sum_{i=1}^n (\bar{\alpha}_i'^*)_{\text{cationes (i)}} \right]^2. \quad \{154\}$$

Como experimentalmente se han medido intensidades relativas (Tabla 35), es conveniente plantear para cada una de las dos series isoestructurales de sulfatos tratados las ecuaciones

TABLA 44

Valores calculados para el invariante $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$ del tensor de polarizabilidad efectiva de los cationes, X_I y X_{II} (para X_2SO_4) e Y_I (para YSO_4), y sus variaciones en la coordenada de simetría S_1^A , considerando la perturbación de la polarizabilidad ejercida por las diferentes partículas situadas en un entorno de 5 Å de cada catión.

Cristal	d_{S-0} (Å)	$\bar{\alpha}_I^*$ (Å ³)	$\bar{\alpha}_I^*$ (Å ²)	$\bar{\alpha}_{II}^*$ (Å ³)	$\bar{\alpha}_{II}^*$ (Å ²)
		(a)	(b)	(c)	(d)
K_2SO_4	1,46	1,1045		1,2606	
coordenadas	1,47 (d_e)*	1,1146	1,00	1,2658	0,52
ref. (81)	1,48	1,1236	0,90	1,2703	0,45
	1,49	1,1318	0,82	1,2742	0,39
Rb_2SO_4	1,46	1,6502		1,8713	
coordenadas	1,47	1,6643	1,41	1,8783	0,70
ref. (28)	1,48	1,6769	1,27	1,8844	0,61
	1,49	1,6884	1,14	1,8897	0,53
	1,50 (d_e)	1,6988	1,04	1,8944	0,47
	1,51	1,7083	0,95	1,8986	0,42
Cs_2SO_4	1,46	2,5762		2,9069	
coordenadas	1,47	2,5965	2,03	2,9141	0,80
ref. (28)	1,48	2,6147	1,82	2,9210	0,70
	1,49 (d_e)	2,6312	1,64	2,9271	0,61
	1,50	2,6461	1,49	2,9325	0,54
	1,51	2,6596	1,36	2,9373	0,48
Tl_2SO_4	1,48	3,7742		4,2249	
coordenadas	1,49	3,7973	2,31	4,2375	1,26
ref. (90)	1,50 (d_e)	3,8183	2,11	4,2487	1,12
	1,51	3,8376	1,93	4,2588	1,01
	1,52	3,8554	1,78	4,2680	0,09
	1,53	3,8718	1,64	4,2760	0,08
<hr/>					
$Sr SO_4$	1,47	1,3006			
coordenadas	1,48	1,3120	1,14		
ref. (91)	1,49	1,3222	1,02		
	1,50	1,3313	0,91		
	1,51	1,3395	0,82		
	1,52 (d_e)	1,3470	0,75		
	1,53	1,3538	0,68		
$Ba SO_4$	1,46	2,1010			
coordenadas	1,47	2,1215	2,05		
ref. (91)	1,48	2,1397	1,82		
	1,49 (d_e)	2,1560	1,63		
	1,50	2,1706	1,46		
	1,51	2,1837	1,32		
$Pb SO_4$	1,46 (d_e)	3,0473			
coordenadas	1,47	3,0717	2,44		
ref. (91)	1,48	3,0935	2,18		

TABLA 44 (cont.)

- (a) Invariante del tensor de polarizabilidad efectiva del catión I en el cristal.
 - (b) Variación de α_1^* en la coordenada de simetría S_1^{Ag} .
 - (c) Invariante del tensor de polarizabilidad efectiva del catión II en el cristal.
 - (d) Variación de $\bar{\alpha}_{11}^*$ en la coordenada de simetría S_1^{Ag} .
 - (*) d_e longitud del enlace en el equilibrio.
-

a utilizar:

a) Serie isoestructural del sulfato potásico

$$\frac{I(Q_1)^{X_2SO_4}}{I(Q_1)^{K_2SO_4}} = \left[\frac{(\bar{\alpha}_{cov}^*)^{SO_4} + (\bar{\alpha}_1^{*'})^{X(I)} + (\bar{\alpha}_1^{*'})^{X(II)}}{(\bar{\alpha}_{cov}^*)^{SO_4} + (\bar{\alpha}_1^{*'})^{K(I)} + (\bar{\alpha}_1^{*'})^{K(II)}} \right]^2 \quad \{155\}$$

(X=Rb, Cs, Tl)

b) Serie isoestructural del sulfato de estroncio

$$\frac{I(Q_1)^{YSO_4}}{I(Q_1)^{SrSO_4}} = \left[\frac{(\bar{\alpha}_{cov}^*)^{SO_4} + (\bar{\alpha}_1^{*'})^Y}{(\bar{\alpha}_{cov}^*)^{SO_4} + (\bar{\alpha}_1^{*'})^{Sr}} \right]^2 \quad \{156\}$$

(Y=Ba, Pb)

Mediante los valores experimentales de intensidades Raman de la Tabla 35, los valores calculados para las derivadas del tensor de polarizabilidad perturbada de los cationes expresados en la Tabla 44 y la ecuación {155} o la expresión {156}, según el caso, es posible determinar la variación de la polarizabilidad intrínseca o covalente del enlace S-O en la coordenada de simetría S_1^{Ag} , que debería ser análoga en todos los sulfatos. En la Tabla 45 se muestran los valores determinados para $\bar{\alpha}_{cov}^*$ en las dos series de sulfatos tratados. La existen-

cia de dos soluciones en cada caso se debe a la relación de proporcionalidad entre intensidad y cuadrado de la derivada de polarizabilidad. Como puede apreciarse en la Tabla 45, no se obtiene un valor único de $\bar{\alpha}'_{cov}$, sino una serie de valores con elevada dispersión en la solución 1 y dispersión menor en la solución 2, de donde se supone que la solución correcta es la 2.

TABLA 45

Valores calculados de la variación de la polarizabilidad covalente del S-O en la coordenada de simetría S_1^{Ag} (d_{S-O} equilibrio bibliográficas)

	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4	Tl_2SO_4
$\frac{I(Q_1)^{X_2SO_4}}{I(Q_1)^{K_2SO_4}}$ (exp.)	1	1,36	1,74 ₅	8,45
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (exp.)	1,47 ref. (81)	1,50 ref. (28)	1,49 ref. (28)	1,50 ref. (90)
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 1		-1,26	0,75	0,52
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 2		-1,36	-1,64	-1,76
	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$PbSO_4$	
$\frac{I(Q_1)^{YSO_4}}{I(Q_1)^{SrSO_4}}$ (exp.)	1	1,20	3,98	
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (exp.)	1,52 ref. (91)	1,50 ref. (91)	1,46 ref. (91)	
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 1		6,03	1,09	
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 2		-0,98	-1,26	

Esta dispersión de valores $\bar{\alpha}'_{cov}$ de la solución 2 puede atribuirse a los siguientes factores:

a) Errores introducidos en la determinación de los datos cristalográficos, especialmente en la distancia del enlace S-O que es el factor más crítico. Conviene recordar que en el caso de las fluoritas (epígrafe V.4, expresión {150}), la intensidad es función de la octava potencia de la separación internuclear. Concretamente las distancias S-O empleadas para los sulfatos de rubidio y cesio, tomadas de la recopilación de Wyckoff (28) fueron determinadas con anterioridad al año 1930. La distancia del enlace S-O del sulfato potásico dado en dicha referencia es de 1,49 Å, frente al valor de 1,47 Å, estimado posteriormente por McGuinnety (81). De igual manera las distancias cristalográficas de SrSO_4 , BaSO_4 y PbSO_4 están aquejadas de mucha imprecisión, como se indica en la propia referencia de donde se han tomado (91), recientemente se ha determinado (94) para el SrSO_4 una distancia S-O comprendida en el intervalo 1,47-1,49 Å, frente al valor de 1,52 Å dado en (91).

b) Inexactitud de los valores de polarizabilidades no perturbadas utilizadas. En la Tabla 43 se comparan las polarizabilidades de los cationes utilizadas en el cálculo con otras existentes en la bibliografía. Como puede apreciarse los valores determinados por los diferentes autores presentan fluctuaciones muy considerables, según el procedimiento seguido. Por desgracia, no existe ningún criterio generalmente aceptado que permita elegir una serie de valores como mejor que otra.

c) Posibilidad de que el enlace S-O sea ligeramente diferente en los diversos sulfatos, debido a la distinta ionicidad del correspondiente enlace catión-oxígeno.

Con objeto de estudiar el efecto que sobre el valor de $\bar{\alpha}'_{cov}$ produce la inexactitud de los datos cristalográficos, se han calculado los valores $\bar{\alpha}'_{cov}$ para supuestas distancias del enlace S-O de 1,48 y 1,47 Å en los sulfatos de rubidio y cesio, respectivamente. Los valores $\bar{\alpha}'_{cov}$ así determinados se muestran en la Tabla 46. Por comparación de los mismos con los de la Tabla 45 se deduce que simples variaciones de 0,02 Å en la distancia de equilibrio del enlace S-O originan sensibles variaciones de la polarizabilidad covalente del enlace S-O (en este caso 10 % para el sulfato de rubidio y 12 % para el de cesio). Este hecho implica que dado que la indeterminación con que se conocen las distancias cristalográficas para la mayoría de los sulfatos tratados es del orden de este valor ($\pm 0,02$ Å), no es posible asegurar que $\bar{\alpha}'_{cov}$ sea realmente constante e independiente del entorno, siendo lo más probable que la dispersión encontrada para la solución 2, se deba a la superposición de los efectos causados tanto por la inexactitud de los datos crista-

TABLA 46

Valores calculados de la variación de la polarizabilidad covalente del enlace S-O en la coordenada de simetría S_1^{Ag} (d_{S-O} de equilibrio supuestas)

	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4	Tl_2SO_4
$\frac{I(Q_1)^{X_2SO_4}}{I(Q_1)^{K_2SO_4}}$ (exp)	1	1,36	1,74 ₅	8,45
d_{S-O} (Å) (exp)	1,47 ref. (81)	1,50 ref. (28)	1,49 ref. (28)	1,50 ref. (90)
d_{S-O} (Å) (supuesta)	1,47	1,48	1,47	1,50
$\bar{\alpha}'_{cov}$ (Å ²), solución 1		0,60	2,28	0,52
$\bar{\alpha}'_{cov}$ (Å ²), solución 2		-1,50	-1,85	-1,76

lográficos y polarizabilidades no perturbadas, como por la no constancia de la polarizabilidad covalente del enlace S-O en las diferentes redes cristalinas, haciéndose así (por el momento) poco asequible una interpretación cuantitativa exacta.

Lo que sí es posible, tal como se pone de manifiesto en la Tabla 47, para cada una de las series de sulfatos isoestructurales tratados, es ajustar una serie de distancias del enlace S-O dentro del rango $1,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$ que, para las polarizabilidades no perturbadas utilizadas (Tabla 43), conduzcan a valores similares de $\bar{\alpha}'_{cov}$ y expliquen las fluctuaciones de la intensidad del modo ν_1 de unos sulfatos a otros.

Cabe por último señalar en favor de este planteamiento que si se supusiese una distancia S-O arbitraria, alejada de los datos cristalográficos, no sería posible ajustar las intensidades calculadas con las experimentales, salvo si se considerasen grandes variaciones de la distancia S-O de unos sulfatos a otros. Así, por ejemplo, para la distancia S-O de $1,6 \text{ \AA}$ del sulfato potásico, se obtendrían en la serie de los alcalinos valores para $\bar{\alpha}'_{cov}$ del orden de $0,44 \text{ \AA}^2$ y distancias S-O que discreparían más de $0,10 \text{ \AA}$ de unos a otros. En la serie de los alcalinotérreos para distancias S-O de $1,60 \text{ \AA}$ en el SrSO_4 , se obtendrían para $\bar{\alpha}'_{cov}$ valores del orden de $0,17 \text{ \AA}^2$ y diferencias de $0,06 \text{ \AA}$ entre las distancias de enlace de los sulfatos de la serie.

Es de destacar el hecho de que el rango de valores absolutos de $\bar{\alpha}'_{cov}$ determinados, $1,5-1,8 \text{ \AA}^2$, concuerda con los

TABLA 47

Valores $\bar{\alpha}'_{cov}$ (solución 2) e intensidades Raman relativas del modo ν_1 calculadas para conjuntos de distancias de enlace S-O supuestas

	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4	Tl_2SO_4
$\frac{I(Q_1)^{X_2SO_4}}{I(Q_1)^{K_2SO_4}}$ (exp)	1	$1,36 \pm 0,07$	$1,74 \pm 0,08$	$8,45 \pm 0,4$
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (exp)	$1,47$ ref.(81)	$1,50$ ref.(28)	$1,49$ ref.(28)	$1,50$ ref.(90)
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (supuesta)	$1,47$	$1,47$	$1,49$	$1,52$
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 2		$-1,59$	$-1,64$	$-1,64$
$\frac{I(Q_1)^{X_2SO_4}}{I(Q_1)^{K_2SO_4}}$ (calculado con $\bar{\alpha}'_{cov} = -1,60 \text{\AA}^2$)	1	$1,20$	$1,76$	$9,16$
<hr/>				
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (supuesta)	$1,47$	$1,45$	$1,47$	$1,49$
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 2		$-1,83$	$-1,85$	$-1,83$
$\frac{I(Q_1)^{X_2SO_4}}{I(Q_1)^{K_2SO_4}}$ (calculado con $\bar{\alpha}'_{cov} = -1,84 \text{\AA}^2$)	1	$1,29$	$1,94$	$8,09$
<hr/>				
	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$PbSO_4$	
$\frac{I(Q_1)^{Y SO_4}}{I(Q_1)^{SrSO_4}}$ (exp)	1	$1,20 \pm 0,06$	$3,98 \pm 0,20$	
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (exp)	$1,52$ ref.(91)	$1,50$ ref.(91)	$1,46$ ref.(91)	
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (supuesta)	$1,47$	$1,47$	$1,47_5$	
$\bar{\alpha}'_{cov}(\text{\AA}^2)$, solución 2		$-1,46$	$-1,45$	
$\frac{I(Q_1)^{Y SO_4}}{I(Q_1)^{SrSO_4}}$ (calculado con $\bar{\alpha}'_{cov} = -1,455 \text{\AA}^2$)	1	$1,31$	$3,69$	
<hr/>				

TABLA 47 (cont.)

	SrSO ₄	BaSO ₄	PbSO ₄
$d_{S-O}(\text{\AA})$ (supuesta)	1,47	1,46 ₅	1,47
$\bar{\alpha}_{cov}^i(\text{\AA}^2)$, solución 2		-1,52	-1,48
$I(Q_1)^{YSO_4}$			
$I(Q_1)^{SrSO_4}$ (calculada con $\alpha_{cov}^i = -1,50 \text{\AA}^2$)	1	1,45	3,38

valores que cabría esperar para el enlace S-O, teniendo en cuenta los valores publicados para otros enlaces (Tabla 24). Así p.e., para el enlace C-H en metano se determinó el valor $\bar{\alpha}_{cov}^i(C-H) = 1,13 \text{\AA}^2$ (57) y para el enlace C-Cl en tetracloruro el valor $\bar{\alpha}_{cov}^i(C-Cl) = 2,11 \text{\AA}^2$ (60). Dado el número de electrones presentes en cada caso, cabría esperar para el enlace S-O en el ión sulfato un valor próximo y ligeramente inferior al del enlace C-Cl en CCl₄, lo que está de acuerdo con el orden de magnitud de los valores determinados para $\bar{\alpha}_{cov}^i(S-O)$.

Se puede concluir que en principio parece correcta la suposición de descomponer la variación de polarizabilidad global en suma de dos contribuciones, una de ellas característica del propio enlace covalente S-O y aproximadamente constante (aunque no estrictamente) en los diferentes sulfatos y otra contribución función de las polarizabilidades de los cationes circundantes y de la geometría. En base a esta contribución se justifican las importantes variaciones observadas en la intensidad del modo ν_1 de los diferentes sulfatos, si bien será

necesario revisar estos cálculos cuando sea posible disponer de un conjunto más fiable de datos cristalográficos y de polarizabilidades no perturbadas.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha obtenido un conjunto importante de medidas cuantitativas de intensidad en los espectros Raman de muestras en estado de polvo policristalino y de monocristales orientados, incluyendo dichas medidas tanto fonones internos como externos. El tratamiento e interpretación teórica de dichos datos ha permitido estudiar exhaustivamente los cuatro puntos que nos planteamos al comienzo del trabajo y que fueron expuestos en la Introducción de esta Memoria.

En primer lugar se obtuvieron los espectros Raman de los modos internos de una serie de sulfatos en estado de monocristal, en todas las condiciones de polarización posibles, midiéndose sus intensidades correspondientes. Dichas medidas fueron comparadas con las obtenidas para los mismos sulfatos en muestras de polvo policristalino (Tabla 15), con objeto de verificar experimentalmente la expresión que había sido previamente propuesta para la intensidad observada en el espectro de una muestra policristalina en función de los invariantes electroópticos $\bar{\alpha}^2$ y γ^2 .

En segundo lugar, a partir de la medida de intensidades relativas de los modos internos del anión en compuestos tetraédricos (sulfatos, percloratos y fosfatos) y en compuestos trigonales (nitratos y carbonatos), se ha obtenido, aplicando exhaustivamente la teoría de polarizabilidades de enlace, información relativa a las funciones potenciales de vibración y parámetros electroópticos de los compuestos mencionados. Conviene señalar que estos datos es la primera vez que se han inferido a través

de la medida de intensidades Raman en muestras policristalinas. Las constantes de fuerza calculadas son concordantes con las obtenidas por otros procedimientos (Tablas 21, 22 y 33), mientras que los parámetros electroópticos es la primera vez que se obtienen para la mayoría de los enlaces aquí tratados. Este procedimiento, consideramos que puede tener aplicaciones prácticas importantes especialmente para las sustancias muy insolubles o que interaccionan fuertemente con sus disolventes. Estos aspectos han sido discutidos en el Capítulo IV.

Con objeto de conseguir datos experimentales que aportasen información sobre la existencia o no existencia de perturbación de la polarizabilidad de los constituyentes de una red cristalina, se obtuvieron los espectros Raman de una serie de mezclas binarias equimoleculares en ión sulfato en estado de polvo policristalino. Dichos espectros permitieron establecer comparaciones cuantitativas entre los modos de vibración totalmente simétricos de los diferentes sulfatos, pudiéndose detectar grandes variaciones de intensidad de unos a otros (Tabla 35). Asimismo, se midieron las intensidades Raman relativas de los fonones externos de dichos sulfatos en estado de monocristal orientado (Tabla 36) mostrando también estas medidas acusadas diferencias de intensidad de unos a otros. Estos hechos creemos haberlos interpretado correctamente en término de perturbación de polarizabilidad por influencia del campo cristalino circundante a través de un mecanismo de interacción de dipolo inducido. Este mecanismo propuesto se describe con detalle en el epígrafe V.2.

Se han realizado cálculos cuantitativos de intensidades

Raman de fonones translacionales en base al modelo de interacción de dipolo descrito, mostrando estas intensidades calculadas una excelente concordancia con los resultados experimentales, tal y como se ha expuesto en los apartados V.3 y V.4.

Del estudio de las cuestiones abordadas en el presente trabajo se han podido establecer las siguientes conclusiones:

1. La expresión que relaciona la intensidad Raman observada en una muestra policristalina con los invariantes del tensor Raman es:

$$I_{\text{policrist}} \propto (45\bar{\alpha}^2 + 10\gamma^2) g \quad ,$$

lo cual no coincide con la suma de espectros del monocristal en las diferentes condiciones de polarización independientes, ni tampoco con la expresión válida para gases, líquidos y disoluciones.

2. Se demuestra en este trabajo que las medidas de intensidades Raman en muestras policristalinas también son susceptibles de emplearse para la obtención de información directa acerca de las funciones potenciales de vibración. La determinación de constantes de fuerza por este procedimiento es especialmente interesante para aquellos compuestos poco solubles o cuyas moléculas interaccionen fuertemente con las de sus disolventes.

3. A partir de intensidades Raman en muestras policristalinas se han obtenido, por primera vez, los parámetros electroópticos correspondientes a los enlaces S-O (en SO_4^{2-}), Cl-O (en ClO_4^-), P-O (en PO_4^{3-}), N-O (en NO_3^-) y C-O (en CO_3^{2-}), si bien existe multiplicidad de soluciones no resuelta en forma definitiva.

4. Existe una importante perturbación de la polarizabilidad

de los átomos, iones o moléculas constituyentes de la red debida a la influencia del entorno cristalino. Esta perturbación es claramente detectable a través de la medida de intensidades Raman (Tablas 35 y 36).

5. La perturbación de la polarizabilidad ocurre según un mecanismo de interacción entre los dipolos inducidos en las partículas que constituyen la red, siendo la polarizabilidad efectiva de cada partícula función de las polarizabilidades de las partículas circundantes y de la geometría de la red cristalina.

6. El mecanismo de activación de los fonones traslacionales en el espectro Raman, se debe fundamentalmente a este acoplamiento electrostático originado por los dipolos inducidos, siendo posible en base a este modelo de interacción efectuar el cálculo de sus intensidades Raman. Este punto es a nuestro juicio la principal contribución del presente trabajo, puesto que hasta ahora no había sido posible explicar la actividad de estos fonones en el espectro Raman, suponiéndose que eran activos por acoplamiento dinámico con otros fonones de naturaleza no traslacional.

7. La intensidad Raman de los fonones traslacionales es directamente proporcional al cuadrado de las polarizabilidades de los iones involucrados en la vibración traslacional e inversamente proporcional a la octava potencia de las distancias interiónicas.

8. El modelo de interacción de dipolo inducido permite también explicar las fuertes variaciones de intensidad observadas en los modos internos de un mismo anión en diferentes redes cristalinas (Tabla 35). Según otros modelos, estas variaciones de intensidad se preveían despreciables o inexistentes.

Estas ocho conclusiones son de carácter general estando relacionadas con las cuestiones planteadas al comienzo de este trabajo. Además se han podido establecer otras conclusiones menos importantes, pero que consideramos conveniente señalar aquí:

9. Las constantes de fuerza determinadas para la tensión del enlace de los aniones tetraédricos (Tabla 22), indican que, en general, dentro de la misma estructura cristalina la resistencia a la tensión del enlace, disminuye ligeramente conforme aumenta la polarizabilidad del catión correspondiente.

10. El factor de despolarización del modo ν_1 del ión nitrato en disolución acuosa experimenta una importante modificación respecto del cristal, atribuible a la interacción del ión nitrato con las moléculas de agua. Del estudio de este fenómeno, tal y como se ha hecho en el epígrafe IV.3.3., es posible deducir información cuantitativa acerca de los puentes de hidrógeno de una molécula o ión. Los resultados aquí obtenidos indican que al producirse el puente de hidrógeno aumenta considerablemente la componente longitudinal de la derivada del tensor de polarizabilidad del enlace. Es decir, la presencia del protón hace que la nube electrónica del enlace en cuestión sea más fácilmente deformable con la vibración de tensión.

11. Debido a la existencia de una importante perturbación de la polarizabilidad de las partículas de la red por efecto del campo cristalino, no creemos que las polarizabilidades de los iones no monovalentes determinadas por Tessmann, Kahn y Shockley (3) sean correctas, ya que en cristales con estructuras distintas de las de los haluros alcalinos la perturbación de dipolo in-

ducido es importante (epígrafe V.4.). De hecho, los resultados del presente trabajo son mucho más consistentes utilizando las polarizabilidades de los iones Ca^{++} , Sr^{++} y Ba^{++} obtenidas por Pauling (88) a través del efecto Stark, que utilizando las de Tessmann, Kahn y Shockley (3).

APENDICE

Funciones de sensibilidad espectral $\sigma(\nu)$ y
rendija $R(\nu)$, del espectrómetro descrito en
el epígrafe 11.2 (obtenidas en el año 1974)

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\sigma(\nu)$	$R(\nu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\sigma(\nu)$	$R(\nu)$
22000	454,5	0,330	3,95	19000	526,3	0,481	2,91
21900	456,6	0,332	3,91	18900	529,1	0,481	2,88
21800	458,7	0,334	3,88	18800	531,9	0,474	2,84
21700	460,8	0,335	3,84	18700	534,8	0,470	2,81
21600	463,0	0,336	3,80	18600	537,6	0,464	2,78
21500	465,1	0,338	3,77	18500	540,5	0,461	2,75
21400	467,3	0,340	3,73	18400	543,5	0,459	2,72
21300	469,5	0,339	3,69	18300	546,4	0,454	2,69
21200	471,7	0,340	3,66	18200	549,5	0,457	2,66
21100	473,9	0,344	3,62	18100	552,5	0,462	2,62
21000	476,2	0,345	3,59	18000	555,6	0,467	2,59
20900	478,5	0,351	3,55	17900	558,7	0,474	2,56
20800	480,7	0,353	3,52	17800	561,8	0,488	2,53
20700	483,1	0,356	3,40	17700	565,0	0,498	2,50
20600	485,4	0,359	3,45	17600	568,2	0,508	2,47
20500	487,8	0,361	3,41	17500	571,4	0,524	2,44
20400	490,2	0,363	3,38	17400	574,7	0,540	2,41
20300	492,6	0,370	3,34	17300	578,0	0,554	2,38
20200	495,0	0,377	3,31	17200	581,4	0,575	2,36
20100	497,5	0,379	3,27	17100	584,8	0,593	2,33
20000	500,0	0,386	3,24	17000	588,2	0,616	2,30
19900	502,5	0,389	3,21	16900	591,7	0,638	2,27
19800	505,0	0,396	3,17	16800	595,2	0,666	2,24
19700	507,6	0,402	3,14	16700	598,8	0,693	2,21
19600	510,2	0,409	3,10	16600	602,4	0,726	2,18
19500	512,8	0,414	3,07	16500	606,1	0,777	2,15
19400	515,5	0,426	3,04	16400	609,8	0,796	2,13
19300	518,1	0,434	3,01	16300	613,5	0,811	2,10
19200	520,8	0,450	2,97	16200	617,3	0,823	2,07
19100	523,6	0,476	2,94	16100	621,1	0,836	2,04

APENDICE (continuación)

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\sigma(\nu)$	$R(\nu)$
16000	625,0	0,844	2,02
15900	628,9	0,844	1,99
15800	632,9	0,850	1,96
15700	636,9	0,867	1,94
15600	641,0	0,887	1,91
15500	645,2	0,921	1,88
15400	649,4	0,952	1,86
15300	653,6	1,000	1,83
15200	657,9	1,045	1,80
15100	662,3	1,112	1,78
15000	666,7	1,177	1,75
14900	671,1	1,252	1,73
14800	675,7	1,339	1,70
14700	680,3	1,426	1,68
14600	684,9	1,529	1,65
14500	689,7	1,638	1,63
14400	694,4	1,746	1,60
14300	699,3	1,876	1,58
14200	704,2	2,014	1,55
14100	709,2	2,260	1,53

BIBLIOGRAFIA

- (1) WOLKENSTEIN M., C.R. Acad. Sci. URSS, 32, 185 (1941).
- (2) MONTERO S. and DEL RIO G., Mol. Phys., 31, 357 (1976).
- (3) TESSMANN J.R., KAHN A.H. and SHOCKLEY W., Phys. Rev., 92, 890 (1953).
- (4) JASWAL S.S. and SHARMA T.P., J. Phys. Chem. Solids, 34, 509 (1973).
- (5) PIRENNE J. and KARTHEUSER E., Physica, 30, 2005 (1964).
- (6) SILBERSTEIN L., Phil. Mag., 33, 92, 215, 521 (1917).
- (7) FRECH R. and DECIUS J.C., J. Chem. Phys., 51, 5315 (1969).
- (8) APPLEQUIST J., CARL J.R. and KWOK-KEUNG FUNG, J. Am. Chem. Soc., 94, 2952 (1972).
- (9) JULLIEN J. and STAHL-LARIVIERE H., Tetrahedron, 29, 1023 (1973).
- (10) MONTERO S., SCHMÖLZ R. and HAUSSÜHL S., J. Raman Spectry., 2, 101 (1974).
- (11) MONTERO S., Phys. Stat. Sol., 65B, 133 (1974).
- (12) MONTERO S., Spectrochim. Acta, 32A, 843 (1976).
- (13) LEIBFRIED G., in Hand. der Physik, ed. S. Flugge, Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag, Vol. 7, 164 (1955).
- (14) SÜSSMANN G., Z. Naturforsch, 11a, 1 (1956).
- (15) PLACZEK G., in Hand. der Radiologie, ed. E. Marx, Leipzig, Akad. Verlag-Ges., Vol. VI, parte II, p. 205 (1934).
- (16) BRILLOUIN L., *Wave Propagation in Periodic Structures*, Mc Graw Hill, New York, 1946.
- (17) BHAGAVANTAM S. and VENKATARAYUDU T., Proc. Indian Acad. Sci. 9, 224 (1939).
- (18) BEHRINGER J., Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 68, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1973.
- (19) HALFORD R.S., J. Chem. Phys., 14, 8 (1946).

- (20) WINSTON H. and HALFORD R.S., J. Chem. Phys., 17, 607 (1949).
- (21) HORNIG D.F., J. Chem. Phys., 16, 1063 (1948).
- (22) BRADLEY C.J. and CRACKNELL A.P., *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1972.
- (23) HENRY N.F. and LONSDALE K. (eds), *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
- (24) WILSON E.B., DECIUS J.C. and CROSS P.C., *Molecular Vibration* McGraw Hill, New York, 1955.
- (25) COUTURE L., J. Chem. Phys., 15, 153 (1947).
- (26) COUTURE L., Ann. Phys. (Paris), 2, 5 (1947).
- (27) ZAK J., *The Irreducible Representations of Space Groups*, W.A. Benjamin Inc., New York, 1969.
- (28) WYCKOFF R.W.G., *Crystal Structures*, Vol. III, 2nd Edition, Wiley New York, 1963.
- (29) NORD A.G., Act. Chem. Scand., 27, 814 (1973).
- (30) HERZBERG G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Co. Inc., New York, 1946.
- (31) LOUDON R., Adv. Phys., 13, 423 (1964).
- (32) CLAUS R., MERTEN L. and BRANDMÜLLER J., *Light Scattering by Phonons-Polaritons*, Springer Verlag, Vol. 75, Berlin-Heidelberg-New York, 1975.
- (33) OVANDER L.N., Opt. Spectrosc., 9, 302 (1960).
- (34) POULET H. et MATHIEU J.P., *Espectres de Vibration et Symetri des Cristaux*, Paris-London-New York, Gordon et Breach, 1970.
- (35) DAMEN T.C., PORTO S.P.S. and TELL B., Phys. Rev., 142, 570 (1966).
- (36) MONTERO S., BERMEJO D. and LOPEZ M.A., Appl. Spectrosc., 30, 628 (1976).
- (37) BRIDGE N.J. and BUCKINGHAM A.D., Proc. Roy. Soc. A295, 334 (1965)
- (38) BUCKLEY H.E., *Crystal Growth*, John Wiley and Sons, Inc.,

New York (1951).

- (39) GROTH P., *Chemische Krystallographie*, Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, Vol. 1-5 (1906-1919).
- (40) KIEFER W. and BERNSTEIN H.J., *Appl. Spectry.*, 25, 500 (1971).
- (41) LOADER J., *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Heyden Sadtler, 1970.
- (42) GILSON T.R. and HENDRA P.J., *Laser Raman Spectroscopy*, Wiley-Interscience, 1970.
- (43) BEATTIE I.R., GALL M.J. and OZIN G.A., *J. Chem. Soc.*, A1, 1001 (1969).
- (44) ABATTE S., GUSSONI M., MASETTI G. and ZERBI G., *J. Chem. Phys.*, 67, 1519 (1977).
- (45) BRANDMÜLLER J. und MOSER H., *Einführung in die Raman Spektroskopie*, Darmstadt, 1962.
- (46) SCHULZE H., WEINSTOCK N., MÜLLER A. and VANDRISH G., *Spectrochim. Acta*, 29A, 1705 (1973).
- (47) KUMAR S.P., PADMA V.A. and RAJESWARA RAO N., *J. Chem. Phys.*, 60, 4156 (1974).
- (48) KUMAR S.P., PADMA V.A., RAMAKOTESWARA RAO A. and RAJESWARA RAO N., *Indian J. Phys.*, 50, 343 (1976).
- (49) LONG D.A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A217, 203 (1953).
- (50) LONG D.A., MATTERSON A.H.S. and WOODWARD L.A., *Proc. Roy. Soc.*, A237, 197 (1956).
- (51) SVERDLOV L.M., *Opt. i Spektrosk.*, 10, 152 (1961).
- (52) STUART H.A., *Molekülstruktur*, Springer-Verlag, 1967.
- (53) CHANTRY G.W., *The Raman Effect*, Vol. 1, cap. 2, Ed. Anderson A., Marcel Dekker, Inc. New York, 1971.
- (54) KREBS B., MÜLLER A. and FADINI A., *J. Mol. Spectry.*, 24, 198 (1967).
- (55) ALVAREZ S., TABACIK V. y CASABO J., *Comunicación de la V Reunión Nacional de Espectroscopía*, Palma de Mallorca (1976)

- (56) SIEBERT H., *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin (1966).
- (57) MONTERO S. and BERMEJO D., *Mol. Phys.*, 32, 1229 (1976).
- (58) ESCRIBANO R., ORZA J.M., MONTERO S. and DOMINGO C., *Mol. Phys.*, en prensa.
- (59) MONTERO S., BERMEJO D. and KLÖCKNER, *Mol. Phys.*, 33, 1029 (1977).
- (60) BERMEJO D., Tesis Doctoral (1976).
- (61) SCHERER J.R. and SYNDER R.G., *J. Chem. Phys.*, 67, 4794 (1977)
- (62) MURPHY W.F., Comunicación privada .
- (63) WARSOP P. and MONTERO S., *J. Raman Spectry.*, 7, 115 (1978).
- (64) MONTERO S., Comunicación privada .
- (65) BRICE N.J. and BUCKINGHAM A.D., *Proc. Roy. Soc.*, A295, 347 (1966).
- (66) EUCKEN A. und HELWEGE K.H., LANDÖLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6° edición, Vol. 1, tomo 3, pág. 150, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1951.
- (67) CHERLOW J.M. and PORTO P.S.P., *Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1976.
- (68) LE FEVRE C.G. et LE FEVRE R.J.W., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5, 261 (1953).
- (69) BROOKER M.H. and IRISH D.E., *Canadian Journal of Chemistry*, 48, 1183 (1970).
- (70) MILLER R.E., GETTY R.R., TREVIL K.L. and LEROI G.E., *J. Chem Phys.*, 51, 1385 (1969).
- (71) ROUSSEAU D.L. and MILLER R.E., *J. Chem. Phys.*, 48, 3409 (1968).
- (72) CABANNES J., *Rev. Sci.*, 80, 407 (1942).
- (73) PORTO P.S.P., GIORDMAINE J.A. and DAMEN T.C., *Phys. Rev.*, 147, 608 (1966).

- (74) TRIOLO R., NARTEN A.H. y JOHANSSON G., Comunicación presentada en la reunión de la Sociedad Italiana de Química, Sección Siciliana, Palermo, Italia, 1976.
- (75) CAMINITI R., LICHERI G., PICCALUGA G. and PINA G., J. Chem. Phys., 68, 1967 (1978).
- (76) TERANISHI R. and DECIUS J.C., J. Chem. Phys., 22, 896 (1954)
- (77) GOUBEAU J., Angew. Chem., 69, 77 (1957).
- (78) MCGRAW G.E., BERNITT D.L. and HISATSUNE I.C., J. Chem. Phys. 42, 237 (1965).
- (79) KATO R. and ROLFE J., J. Chem. Phys., 47, 1901 (1967).
- (80) DEVLIN J.P., *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 2, pág. 153, Ed. CLARK R.J.H. and HESTER R.E., Heyden, London-New York-Rheine (1976).
- (81) MCGUINNETY J.A., Acta Cryst., B28, 2845 (1972).
- (82) HAUSSÜHL S., Acta Cryst., 18, 839 (1965).
- (83) BECKER R. y SAUTER F., *Teoría de la Electricidad*, Grijelmo, Bilbao, 1959.
- (84) DORFMAN YA.G., *Diamagnetism and the Chemical Bond*, Ed. Edward Arnold, London, 1965.
- (85) KITTEL C., *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Reverte, Barcelona-Buenos Aires-México, 1965.
- (86) LANDÖLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, New Series, Vol. 7, parte a, pág. 11, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg New York (1973).
- (87) MARLOW P.G., RUSSELL J.P. and HARDY J.R., Phil. Mag., 14, 409 (1966).
- (88) PAULING L., Proc. Roy. Soc., A114, 191 (1927).
- (89) DENHAM P., FIELD R., MORSE P.M. and WILKINSON G.R., Proc. Roy. Soc., A237, 55 (1970).
- (90) PANNETIER G. and GAULTIER M., Compt. Rend., C263, 132 (1966)
- (91) GARSKE D. and PEACOR D.R., Z. Kristallogr., 121, 204 (1965).

- (92) FAJANS K. and JOOS G., Z. Physik, 23, 1 (1924).
- (93) BORN M. and HEISENBERG W., Z. Physik, 23, 388 (1924).
- (94) HAWTHORNE F.C. and FERGUSON R.B., Canad. Miner., 13, 181 (1975).